

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA



UNIDAD AZCAPOTZALCO

“Remoción de arsénico, cromo y vanadio de agua residual
mediante un proceso combinado de ferroxidación y
precipitación química”

TESIS

QUE PARA OBTENR EL TÍTULO DE

MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA AMBIENTALES

P R E S E N T A

DIEGO ABRAHAM TORRES LEÓN

ASESORA

DRA. MABEL VACA MIER

CO ASESORA

DRA. MARÍA NEFTALÍ ROJAS VALENCIA



CDMX, FEBRERO DE 2020



Agradecimientos

A CONACYT por todo el apoyo que me brindaron para poder culminar este proyecto.

A mi asesora, Dra. Mabel Vaca Mier por abrirme las puertas al laboratorio y permitirme trabajar bajo su dirección, por compartir sus conocimientos y el apoyo, consejos y ayuda brindados en este proceso.

A mis padres, quienes han apoyado mis decisiones durante mi vida académica, por todo su apoyo y consejos que siempre me han brindado, gracias también por todo su amor y cariño.

A mi compañera de vida, Nelly, por todo el apoyo, paciencia y comprensión que siempre mostró durante esta etapa.

A mis hermanos Nidia, Dante y Fer por compartir grandes momentos y apoyarme siempre que los necesito.

A la Universidad Autónoma Metropolitana y a la Unidad Azcapotzalco por abrirme sus puertas y permitir formarme profesionalmente.

A la ingeniera Silvia Martínez por la ayuda, los consejos y la experiencia compartida durante mi estancia en el laboratorio.

A todos los profesores de la maestría con que tuve la oportunidad de conocer, gracias por compartir sus conocimientos y experiencias.

A mis compañeros de la Maestría Ángel, Esaú, Jessica, Omar y Tania, por su amistad y apoyo que me brindaron durante estos años.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Calidad del Agua y Residuos quienes me apoyaron y aconsejaron durante la realización de este proyecto.



Contenido

Resumen	1
Abstract.....	2
Capítulo 1	3
Introducción	3
Objetivo general.....	6
Objetivos específicos	6
Hipótesis	6
Capítulo 2	7
Marco teórico	7
Contaminación del agua por metales pesados.....	8
Arsénico	9
Cromo	13
Vanadio.....	16
Ferroxidación	19
Precipitación química.....	24
Encapsulamiento	26
Capítulo 3	29
Metodología	29
Métodos analíticos	31
Diseño de Experimentos	31
Método experimental para la ferroxidación	33
Método experimental para precipitación química.....	34
Metodología experimental para la optimización de la ferroxidación.....	34
Metodología experimental para el proceso combinado ferroxidación – precipitación química	35
Metodología para diseño de encapsulamiento	36
Capítulo 4	37
Resultados	37

Caracterización del agua problema	38
Pruebas preliminares	38
Pruebas de Ferroxidación.....	40
Análisis estadístico.....	46
Optimización del proceso de ferroxidación	47
Pruebas de precipitación química	50
Proceso combinado de ferroxidación y precipitación química	53
Diseño del encapsulamiento.....	55
Capítulo 5	57
Conclusiones	57
Capítulo 6	60
Referencias.....	60
APÉNDICE I:	71
APÉNDICE II	75

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Equipos y métodos analíticos.</i>	<i>31</i>
<i>Tabla 2. Matriz de experimentos para diseño factorial completo 24.</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 3. Concentraciones de metales pesados y arsénico en el agua problema.</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 4. Comparación de concentración inicial y final para pruebas preliminares de ferroxidación.</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 5. Porcentaje de remoción para los tratamientos de ferroxidación a 8 horas.</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 6. Porcentaje de remoción para los tratamientos de ferroxidación a 16 horas.</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 7. Comparación de la remoción de As, Cr y V entre distintos autores.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 8. Comparación entre distintos precipitantes y su remoción para As, Cr y V.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 9. Eficiencia del proceso combinado de ferroxidación y precipitación química.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 10. Costo unitario del bloque</i>	<i>56</i>
<i>Tabla 11. Matriz de experimentos.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabla 12- Capacidad del hierro para adsorber la mezcla de contaminantes.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 13. Capacidad de precipitación del CaO.</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 14. Cantidad de hierro a utilizar y costo anual.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 15. Cantidad de hierro a utilizar y costo anual.....</i>	<i>78</i>

Índice de Figuras

<i>Figura 1. El modelo de hierro de valencia cero.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2. Mecanismo propuesto de reacciones As (III)-ZVI.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4. Esquema del reactor donde se llevó a cabo la ferroxidación (reactor 1).</i>	<i>34</i>
<i>Figura 5. Esquema del proceso combinado ferroxidación/precipitación química.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 6. Reactores de ferroxidación montados.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 7. Concentración final de cromo a 8 h, 16 h y 24 h de una concentración inicial de 10.56 mg/L.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 8. Concentración final de arsénico a 8 h, 16 h y 24 h de una concentración inicial de 14.16 mg/L.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 9. Muestras de agua después de la ferroxidación (en la parte superior). Muestras después de la filtración (parte inferior).</i>	<i>46</i>
<i>Figura 10. Diagrama de Pareto, donde C es concentración, t es tiempo de retención, Ta es tamaño de viruta y M es cantidad de viruta.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 11. Remoción de arsénico, cromo y vanadio a diferentes tiempos de residencia.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 12. Porcentaje de remoción de As, Cr y V reutilizando las virutas de hierro.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 13. Resultados de la remoción por precipitación química.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 14. Diagrama de Pareto, donde C es concentración, t es tiempo de retención, Ta es tamaño de viruta y M es cantidad de viruta.</i>	<i>73</i>

Figura 15. Gráfica normal de los efectos, donde C es concentración, t es tiempo de retención, T_a es tamaño de viruta y M es cantidad de viruta. 74



Resumen

En esta tesis se evaluó la eficiencia de remoción de arsénico, cromo y vanadio disueltos en agua residual proveniente de una industria metal mecánica, mediante las técnicas de ferroxidación con viruta de Fe (0) (hierro de valencia cero), precipitación química y un proceso combinando ambas técnicas. Se estudió la ferroxidación con base en un diseño factorial 2^k para conocer los parámetros influyen significativamente en el proceso, se analizaron cuatro parámetros: concentración de contaminantes, tamaño de viruta de hierro, cantidad de viruta utilizada y tiempo de residencia. Solamente el tiempo de residencia afectó significativamente la eficiencia. De concentraciones iniciales de 14.16 mg/L de As, 12.82 mg/L de Cr y 13.53 mg/L de V, después del proceso de ferroxidación con 8 h de tiempo de residencia, se obtuvieron eficiencias de remoción de 98.17% de As, 98.64% de Cr y 98.04% de V utilizando 20 g de viruta de tamaño <1 mm. A pesar de estas eficiencias no se alcanzó una concentración por debajo del límite establecido en la NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 2018) en el caso del arsénico, sin embargo, cuando se incrementó el tiempo de residencia a 16 h se alcanzó una concentración por debajo del límite establecido para los tres contaminantes. Al tener tiempos de residencia largos (16 h) y gran cantidad de lodos generados (10 g por cada 100 mL por tratamiento), considerados residuos peligrosos, se buscó optimizar el proceso de ferroxidación disminuyendo la cantidad de hierro a 1 g y variando el tiempo de residencia en un intervalo de 8 h. En 4 h se observó una remoción mayor al 98% en As y 100% en V, sin embargo, la remoción de Cr fue cercana al 90%, lo que implicó concentraciones finales que rebasan los límites de la normatividad, por lo que se propuso combinar la ferroxidación, con 4 h de tiempo de residencia, con un proceso de precipitación química. Para este proceso se utilizó la misma muestra de agua que en la evaluación de la ferroxidación, además se usó CaO como agente precipitante. Se obtuvieron remociones finales de 99.5% de As, 98.56% de Cr y mayor a 99% de V. Las concentraciones finales de los tres contaminantes cumplen la normatividad mexicana.

Abstract

In this thesis the optimization of a process to removal arsenic, chromium and vanadium dissolved in industrial wastewater by ferroxidation with Fe (0) chips, chemical precipitation and a process combining both techniques was studied. Ferroxidation was studied based on a 2^k factorial design to know which parameters that influence the process significantly, four parameters were analyzed: pollutant concentration, iron chip size, amount of chip used and residence time. Only residence time significantly affected efficiency. From initial concentrations of 14.16 mg/L of As, 12.82 mg/L of Cr and 13.53 mg/L of V, after the ferroxidation process with 8 h of residence time, removal efficiencies of 98.17% of As, 98.64% of Cr and 98.04% of V were obtained using 20 g of chip size <1 mm. Despite these efficiencies, arsenic concentration was over the limit established in NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 2018); however when the residence time was increased to 16 h the concentration was below the limit established for the three pollutants. Ferroxidation process was optimized by reducing the amount of iron to 1 g and varying the residence time in an interval of 8. It was the intention to reduce the long residence times and the large amount of sludge produced, considered hazardous waste. In 4 h a removal greater than 98% in As and 100% in V was observed, however, the removal of Cr was close to 90%, which implied concentrations that exceeded the limits of the regulations. Therefore, the combination of ferroxidation, with 4 hours of residence time, with a chemical precipitation process was proposed. The same concentrations were used as in the evaluation of ferroxidation, CaO was also used as a precipitating agent. Final removals of 99.5% of As, 98.56% of Cr and greater than 99% of V were obtained. The final concentrations of the three pollutants fulfill Mexican regulations.

Capítulo 1

Introducción

La contaminación del agua con metales pesados es uno de los problemas ambientales más importantes actualmente, ésta puede deberse tanto a fuentes naturales como actividades antropogénicas. El incremento de las concentraciones de metales pesados constituye una preocupación ambiental y de salud pública a nivel mundial, debido principalmente a su persistencia y tendencia a la bioacumulación. La exposición a estos metales ha ido aumentando exponencialmente debido al uso en varias aplicaciones industriales, agrícolas, domésticas y tecnológicas (Bradl, 2005).

Para remover los metales pesados de agua se han utilizado diversas técnicas, éstas se encuentran clasificadas de manera general entre convencionales, técnicas habituales empleadas para la remoción de estos contaminantes y las no convencionales, que corresponden a procesos innovadores para la remoción de metales pesados, en aguas residuales generalmente de origen industrial. Entre las convencionales se incluyen la filtración por membranas, la adsorción, la precipitación química, la coagulación-floculación, la electrocoagulación y la flotación. Mientras que en las no convencionales se han estudiado la adsorción de metales pesados por materiales naturales agrícolas e industriales, la fitorremediación, el uso de biopolímeros e hidrogeles (Caviedes *et al.*, 2015).

Una técnica que se ha utilizado recientemente es la ferroxidación mediante el uso de hierro de valencia cero (ZVI por sus siglas en inglés) para la remoción de metales pesados. Desde principios de la década de 1990, el hierro de valencia cero o hierro elemental (Fe^0) se ha desarrollado como una tecnología rentable para la remediación de contaminantes ambientales, principalmente porque es abundante, barato y fácil de producir (Fu *et al.*, 2014). El uso del hierro cero para la remoción de metales pesados se basa en el proceso de ferroxidación, este es un proceso fisicoquímico de adsorción y co-precipitación. La técnica se fundamenta en la oxidación del ZVI a especies de hierro (III), de acuerdo con la ecuación de Fenton, el hierro adsorbe a los metales oxidados y finalmente precipitan (Arias, 2016).

Se han realizado estudios de eficiencia de remoción de algunos contaminantes como arsénico y cromo mediante el uso de ZVI. Neumann *et al.* (2013) estudiaron la remoción de arsénico de

agua subterránea mediante una matriz de filtros con hierro cero, obtuvieron una remoción de 80% de un intervalo de 0.14 a 0.96 mg/L de arsénico, 4.4 mg/L de fósforo y 2.8 mg/L de manganeso. Su y Puls (2001a) evaluaron los efectos de la competencia de aniones inorgánicos en la remoción de arseniato (As (V)) y arsenito (As (III)) de soluciones acuosas mediante ZVI. Encontraron que la presencia de silicato, cromato y molibdato causa una mayor inhibición en la remoción de arsénico, mientras que la existencia de carbonato y nitrato en la solución causa menor inhibición en la remoción de As (III).

Algunos investigadores, como Olea-Mejía *et al.* (2017), estudiaron la remoción de cromo (VI) de agua mediante hierro cero nano estructurado soportado en cáscara de naranja. De una concentración inicial de 50 ppm de Cr (VI), reportan una remoción de 100%. Mitra *et al.* (2011) investigaron la reducción de Cr (VI) en solución acuosa a través de una placa delgada de hierro cero. De una concentración inicial de 20 mg Cr/L y pH=3 encontraron una reducción del Cr (VI) a Cr (III) de 98.2%. El Cr (III) se encontró en la superficie de la placa de hierro cero.

La precipitación química es la técnica más utilizada en los procesos industriales ya que es relativamente sencilla de operar, económica y selectiva, aunque su mantenimiento es costoso debido a la alta generación de lodos (Caviedes *et al.*, 2015). Por precipitación química se entiende la formación, por la acción de los reactivos apropiados, de compuestos insolubles de los elementos indeseables contenidos en una solución.

Proal-Nájera *et al.* (1998) usaron la técnica de precipitación para la remoción de metales como Co, Zn, Fe, Al, Cu, Ni, Cd y Mn, de aguas residuales industriales y municipales mediante el uso de NaOH como precipitante. Soto-Regalado *et al.* (2004) removieron Cr, Zn, Ni y Fe de agua residual proveniente de la industria galvánica con diferentes precipitantes, FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, de acuerdo con sus resultados se alcanzó mayor remoción y velocidad de sedimentación utilizando FeCl_3 como precipitante.

En esta tesis se evaluó la eficiencia de remoción de arsénico, cromo y vanadio, mezclados en agua residual proveniente de una industria metal mecánica, mediante la técnica de hierro de valencia cero o ferroxidación y precipitación química. Se realizó una propuesta de un tratamiento de encapsulado para inmovilizar los metales pesados en el lodo generado.

Objetivo general

Estudiar la remoción de tres metales pesados, arsénico, cromo y vanadio, provenientes de agua residual industrial mediante un proceso combinado, el primero ferroxidación y un segundo de precipitación química.

Objetivos específicos

Evaluar la eficiencia del proceso de ferroxidación para la remoción de arsénico, cromo y vanadio de agua residual industrial.

Evaluar la eficiencia del proceso de precipitación química para la remoción de arsénico, cromo y vanadio de agua residual industrial.

Evaluar la eficiencia del proceso global, ferroxidación y precipitación química.

Diseñar un tratamiento de encapsulado para aislar los metales pesados en el lodo generado.

Hipótesis

El proceso de ferroxidación es capaz de remover arsénico y cromo en porcentajes superiores al 90%, pero sólo un bajo porcentaje del vanadio presente. Los metales residuales del proceso de ferroxidación podrán ser removidos mediante precipitación química para alcanzar los límites señalados en la normatividad mexicana. La eficiencia de remoción con este proceso alcanzará el 90%.



Capítulo 2

Marco teórico

Contaminación del agua por metales pesados

Los elementos metálicos, debido a que están presentes en los ecosistemas acuáticos en muy bajas concentraciones, son denominados elementos traza. Algunos son micronutrientes esenciales para las plantas y los animales (como Mn, Mo, Cu, Co, Zn, Sc y V), mientras que otros elementos (como el Ni, Sn y Cr) lo son únicamente para los animales, pero cuando estos elementos están presentes en sistemas ambientales en concentraciones superiores a ciertos niveles, debido a desequilibrios naturales o por introducción antropogénica, pueden ser tóxicos para los seres vivos (Caviedes *et al.*, 2015). Se estima que los metales pesados son aquellos con masa atómica igual o mayor que 50 unidades y densidad semejante a 6 g/cm^3 . Como los organismos vivientes utilizan elementos más ligeros, con masa atómica menor o igual a 32, aunque hay excepciones, los metales pesados frecuentemente son potencialmente tóxicos (Ochiai, 1995). El arsénico, clasificado como metaloide, presenta una alta densidad de 5.7 g/cm^3 , por lo que se considera un metal pesado.

La contaminación del agua por metales pesados ocasionada por vía antropogénica y natural, está afectando drásticamente la seguridad alimentaria y la salud pública. Estudios recientes reportan la presencia de metales pesados y metaloides tales como mercurio, arsénico, plomo, cadmio, zinc, níquel y cromo en hortalizas tales como la lechuga, la coliflor, la calabaza, el brócoli y la papa, esta contaminación, proviene, entre otras causas, del uso para riego de aguas afectadas; de igual manera. Eissa y Negim (2018) estudiaron cultivos de lechuga y espinaca en suelo contaminado con metales pesados. Estos cultivos fueron además regados con agua residual. Encontraron concentraciones altas de zinc (110 mg/kg), plomo (17 mg/kg) y níquel (2.5 mg/kg) en los vegetales. Se han encontrado metales en diferentes concentraciones en peces, carnes y leche, resultado de la bioacumulación (Reyes *et al.*, 2016). El impacto causado en la salud por exposición prolongada o por bioacumulación de metales pesados resulta alarmante debido a su elevada toxicidad. Dependiendo del tipo de metal o metaloide, se producen afecciones que van desde daños en órganos vitales hasta desarrollos cancerígenos; a nivel global, se han reportado casos de afecciones en la salud por causa del consumo de alimentos contaminados por metales pesados (Reyes *et al.*, 2016).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) y algunas autoridades ambientales, han establecido niveles de riesgo en función de la concentración de metales en aguas de consumo humano y alimentos (WHO, 2006). En México existe normatividad para regular las descargas de metales pesados en los cuerpos de agua, la norma NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, estipula como metales pesados al arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y zinc (DOF, 2018). Mientras que la NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización" fija los límites permisibles de metales para aluminio, arsénico, bario, cadmio, cobre, cromo total, hierro, manganeso, mercurio, plomo, sodio y zinc (DOF, 2000).

Arsénico

Es un elemento clasificado como un metaloide, presenta propiedades metálicas y no metálicas, sus estados de oxidación son -3, 0, +3 y +5; el número atómico del arsénico es el 33, tiene una masa atómica de 74.92 g/mol y una densidad de 5.72 g/cm³. Tiene varios alótropos en las formas de gris, amarillo y negro, la forma gris es la más común y se utiliza con fines industriales. Se distribuye en la corteza terrestre, aire, agua, suelo y sedimentos. Se encuentra principalmente en forma de arseniatos, arseniuros y sulfuro de arsénico. (WHO, 2011, Mandal y Susuki, 2002, Nideesh y Singh 2017). Las especies inorgánicas arseniato (As (V), con alto potencial redox) y arsenito (As (III), con bajo potencial redox) son las formas predominantes de arsénico en ambientes acuáticos. Las especies de As (III), son más tóxicas, solubles y tienen mayor movilidad que las de As (V), pueden representar entre el 67% y el 99% del arsénico total en aguas subterráneas (Zhu *et al.*, 2018).

El arsénico y sus compuestos se utilizan en las industrias como agentes de aleación en la fabricación de transistores, láseres y semiconductores, así como en el procesamiento de vidrio, pigmentos, textiles, papel, adhesivos metálicos, conservadores de madera y municiones. También se utilizan en el proceso de curtido de pieles y, en cierta medida, como plaguicidas, aditivos para alimentos y productos farmacéuticos (WHO, 2011).

En el campo de la agricultura, los compuestos de arsénico se usan como plaguicidas, insecticidas y herbicidas. El arsénico puede encontrarse en alimentos como la comida de mar, especialmente

en bivalvos (almejas, ostras, ostiones, mejillones), crustáceos (cangrejos, langostas), y en ciertos peces de aguas frías que se alimentan en el fondo marino, así como en algas marinas. Las formas orgánicas de arsénico que se encuentran en la comida de mar (principalmente la arsenobetaína y la arsenocolina, también conocidas como "arsénico de los peces") generalmente se consideran no tóxicas, y se excretan en la orina 48 horas después de haber sido ingeridas. No obstante, se han encontrado arsénico inorgánico en algunos tipos de algas (ATSDR, 2009).

Todavía se pueden encontrar plaguicidas prohibidos que contienen arsénico en algunas granjas y hogares (ATSDR, 2009). El arsénico se usa ampliamente en la industria electrónica como arseniuro de galio y como gas arsina en los componentes de los semiconductores. El arseniuro de galio se usa en componentes integrales de (ATSDR, 2009):

- Celdas químicas fotoeléctricas,
- Diodos emisores de luz,
- Microondas,
- Láseres, y
- Semiconductores.

El gas arsina, la forma más tóxica del arsénico (en exposiciones agudas), se usa comercialmente en la industria microelectrónica, y se puede encontrar accidentalmente en los procesos metalúrgicos y de minería. También se utiliza en la producción de semiconductores, aunque se han utilizado algunos sustitutos de menor toxicidad como la tributilarsina. El gas arsina se produce cuando un ácido u otra sustancia reductora se añade a compuestos que contienen arsénico (ATSDR, 2009).

Problemática del arsénico en el agua

Las fuentes de contaminación por arsénico en medio acuático se pueden clasificar como fuentes naturales y antropogénicas. Los volcanes son una fuente natural de arsénico, así como lo es la erosión de depósitos minerales que contienen arsénico (ATSDR, 2009). Las fuentes antropogénicas de contaminación por arsénico incluyen los efluentes o desechos generados por las industrias que fabrican lana y algodón, vidrio, cerámica, semiconductores y plaguicidas, y de industrias como la industria de tierras raras, industrias químicas, minería y refinación de petróleo.

En general, la contaminación por arsénico en el agua superficial es menor que en el agua subterránea. El agua superficial está contaminada principalmente por actividades humanas, mientras que la contaminación del agua subterránea por fuentes naturales es mucho más alta que las fuentes antropogénicas (Nideesh y Singh, 2017).

La contaminación con arsénico en medio acuático por vía natural se debe a la movilización de arsénico en condiciones naturales y depende de sus estados de oxidación, mecanismo de movilización y la forma mineral original (Al Abed *et al.*, 2007).

Con respecto a factores geoambientales, la concentración de arsénico puede variar. Por ejemplo, el agua superficial no contaminada contiene concentraciones de arsénico menores a 1 µg/L, puede aumentar a un valor superior a 400 µg As/L para ríos y lagos contaminados por desechos industriales y agua geotérmica (Nideesh y Singh, 2017).

Toxicidad del arsénico

La vía de exposición humana al arsénico es debida principalmente al uso de agua que contiene este elemento tóxico en bebidas, alimentos, cosméticos y cigarrillos. El arsénico es el carcinógeno más abundante y potencial presente en el ambiente. La OMS clasificó este elemento en el Grupo 1 de carcinógenos humanos (Nideesh y Singh, 2017).

El agua es el principal medio de exposición de arsénico, debido al carácter fácilmente soluble en agua de la mayoría de los compuestos de As (Wang y Mulligan, 2006). La ingesta diaria promedio de arsénico en agua potable generalmente es inferior a 10 µg (WHO, 2011).

El arsenito es la forma inorgánica más dañina para la salud humana, debido a la mayor naturaleza tóxica y soluble, la toxicidad de varias especies de arsénico está en el orden: arsenito > arseniato > monometilarseniato > dimetilarseniato (Singh *et al.*, 2015, Jain y Ali, 2000).

El término arsenicosis se usa ampliamente para referirse a cualquier tipo de enfermedad relacionada con el arsénico, la ingestión crónica de arsénico causa intoxicación y conduce a diversos problemas de salud (UNICEF, 2018). El último informe de UNICEF señala la inexistencia de una cura médica adecuada para la intoxicación crónica por arsénico, por lo que

por ahora la única solución a este problema es la prevención de la exposición al arsénico, así como reducir la exposición lo antes posible para proteger la salud.

La intoxicación por arsénico ocurre en cuatro etapas (Saha *et al.*, 2014), estas son: preclínica, clínica, complicaciones internas y malignidad. En la etapa preclínica, se pueden detectar metabolitos de arsénico en la orina. No se presentan síntomas aparentes en esta etapa. En la etapa clínica (fase sintomática o manifiesta), el paciente presenta varios síntomas, se confirma la intoxicación mediante la detección de una mayor concentración de arsénico en uñas, cabello y piel. La melanosis (cambios en el color de la piel especialmente de las palmas) y la queratosis (endurecimiento y engrosamiento de la piel en nódulos) son las principales lesiones cutáneas. Los efectos de la toxicidad aparecen gradual y lentamente con el tiempo. Se pueden requerir de seis meses a diez años (promedio de 2 años) para el desarrollo de las características clínicas (Saha *et al.*, 2014). Los órganos internos del paciente se afectan por la exposición a arsénico en la etapa de complicación. Algunos órganos afectados en esta etapa son el hígado, riñón, bazo y pulmones. Los síntomas clínicos se asocian con evidencia bioquímica de disfunción orgánica, así como anormalidades histológicas, histoquímicas y altas concentraciones de arsénico en diferentes órganos involucrados (Saha *et al.*, 2014). En la etapa final de la arsenicosis, es decir, la etapa de malignidad, la piel u otros órganos son afectados por tumores o cáncer, el cáncer no se desarrolla antes de los 10 años de exposición al arsénico (Saha *et al.*, 2014, Nideesh y Singh, 2017).

Se ha encontrado contaminación en agua subterránea en al menos 70 países y puede afectar a más de 140 millones de personas, la mayoría de países asiáticos (UNICEF, 2013). Debido a los graves problemas de salud reportados a causa de la contaminación por arsénico, varias organizaciones y países establecieron un estándar regulatorio para la concentración de arsénico en el agua potable. Inicialmente, la recomendación de la OMS para la concentración de arsénico en el agua potable fue de 50 µg/L. Debido a la mayor amenaza carcinogénica del arsénico a esta concentración, la OMS redujo el nivel a 10 µg/L en 1993. En México el límite de concentración de arsénico en agua potable fue decretado en 1994 en la norma NOM-127-SSA1-1994, donde se establece un límite de 0.01mg/L (DOF, 2000). En la NOM-001-SEMARNAT-1996 se indica el límite máximo permisible de 0.1 mg/L en la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (DOF, 2018).

Cromo

El cromo (Cr) es un metal gris, su número atómico es 24, su masa atómica es 51.99 g/mol y densidad de 7.19 g/cm³. Los tres estados de oxidación del cromo son (0), (III) y (VI); se encuentra más comúnmente en estado trivalente en la naturaleza y en estado hexavalente en pequeñas cantidades. El único mineral que contiene una cantidad significativa de cromo es el cromito (FeOCr₂O₃) (WHO, 2000). Es un elemento que se encuentra naturalmente en rocas, animales, plantas y suelo, en donde existe en combinación con otros elementos para formar varios compuestos (ATSDR, 2012a). El cromo tiene diferentes usos industriales que son determinados debido a sus propiedades mecánicas, como su dureza, resistencia a la tensión, capacidad de forjado, enrollamiento y propiedades de manejo (Lenntech, 2018b).

A pesar de ser un metal traza esencial para los organismos vivos; su alta toxicidad, mutagenicidad y carcinogenicidad lo vuelven peligroso incluso en concentraciones muy bajas. En sistemas acuosos se encuentra tanto en forma trivalente (Cr³⁺) como forma hexavalente (Cr⁶⁺). El Cr⁶⁺ es aproximadamente 300 veces más tóxico y soluble que el Cr³⁺ (Qu, *et al*, 2014). El cromo hexavalente se considera dañino incluso en pequeñas dosis; mientras que Cr³⁺ se considera esencial para una buena salud en dosis moderadas. El Cr⁶⁺ es extremadamente lábil en el sistema biológico y puede pasar fácilmente a través de las membranas celulares, a menudo a través del sistema de transporte de sulfato, lo que hace que sea muy dañino para el ser humano (Cheballa *et al.*, 2015).

El uso extensivo de Cr en varias actividades industriales, agrícolas y otras actividades humanas ha llevado a la contaminación de los suelos y las aguas superficiales y subterráneas (Papaevangelou *et al.*, 2017). Se puede encontrar cromo en el aire, predominantemente cromo trivalente, y en forma de pequeñas partículas o aerosoles (EPA, 2000b). Aunque las concentraciones de cromo en el medio ambiente se han atribuido principalmente a actividades antropogénicas, el Cr (VI) también podría ser producido por procesos geológicos naturales, particularmente por la oxidación de Cr (III) en condiciones ambientales favorables. El Cr (III) se inmoviliza rápidamente a través de la precipitación de los complejos producidos debido a su alta afinidad por los compuestos orgánicos, mientras que el Cr (VI) presenta alta toxicidad, movilidad y solubilidad en agua (Papaevangelou *et al.*, 2017).

Se han encontrado niveles bajos de cromo (III) en algunos alimentos como: frutas, hortalizas, nueces, bebidas y carnes, también se ha detectado cromo en agua subterránea, agua potable y suelo, por lo que existe el riesgo de encontrar cromo en agua potable (ATSDR, 2012a).

Problemática del cromo en el agua

El cromo es el segundo metal, después del plomo, más común presente en acuíferos contaminados. Las fuentes de contaminación son principalmente la minería, la industria del curtido de cuero, la fabricación de catalizadores, pigmentos y pinturas, fungicidas, la industria de la cerámica y el vidrio, y fotografía; además sus sales se utilizan para la producción de aleaciones de cromo y metal cromado, así como el control de corrosión. Las fuentes potenciales de contaminación de los acuíferos son los residuos sólidos y los efluentes líquidos (Marino, 2006, WHO, 2003).

La especiación del cromo, ya sea (III) o (VI) dependerá de factores como el potencial redox, pH o la presencia de compuestos oxidantes o reductores (WHO, 2003). Algunas fuentes industriales desechan cromo (VI) en estado sólido, estos desechos mediante la lluvia pueden producir lixiviados, los cuales llevan el cromo hasta los acuíferos produciendo la contaminación (Marino, 2006). Cuando el cromo (III) se encuentra en el agua forma hidróxidos y complejos, y puede adsorberse a valores de pH relativamente altos. En general, las sales de cromo (VI) son más solubles que las de cromo (III), lo que hace que el cromo (VI) sea relativamente móvil (WHO, 2003). Los principales compuestos que tienen interés por su valencia en el ambiente son los trivalentes (Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) y los hexavalentes (CrO_3 , H_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (Marino, 2006).

Toxicología del cromo

Las principales vías de exposición de cromo son a través de las vías respiratorias, en la comida o bebidas y a través del contacto con la piel. Los niveles de cromo en el aire y el agua son generalmente bajos, la ingesta media de cromo en alimentos y a través del agua se encuentra entre 52 y 943 $\mu\text{g/d}$ (WHO, 2003). En áreas rurales generalmente se encuentran concentraciones de cromo más bajas ($<10 \text{ ng/m}^3$) que en zonas urbanas (0 a 30 ng/m^3); el fumar es una fuente de ingesta de cromo, se pueden encontrar concentraciones de 10 a 400 veces más alta en lugares cerrados que al aire libre (ATSDR, 2012a). En general la mayor fuente de cromo es a través de comida contaminada, el cromo (III) se encuentra de manera natural en muchos vegetales, frutas,

carnes, levaduras y granos. Cuando la comida es almacenada en tanques de acero o latas las concentraciones de cromo pueden aumentar. El cromo (III) es un nutriente esencial para los humanos y la falta de éste puede causar cardiopatía, trastornos metabólicos y diabetes, sin embargo, el exceso de cromo (III) en el organismo puede causar efectos negativos sobre la salud (Marino, 2006).

El cromo (VI) es un peligro para la salud, los más expuestos a este metal son trabajadores de la industria metalúrgica, de curtido, del acero y textil. El cromo (VI) en contacto con la piel, puede causar reacciones alérgicas, como erupciones cutáneas. Después de ser respirado puede causar irritación de la nariz y sangrado (Marino, 2006). El cromo (VI) es transformado a cromo (III) en el cuerpo. La mayor parte del cromo abandona el cuerpo en la orina en una semana, aunque parte puede permanecer en las células durante años (ATSDR, 2012a).

Se ha estudiado el efecto en la salud que tiene el cromo en trabajadores expuestos a través de las vías respiratorias. Los efectos principales son: irritación del interior de la nariz, secreción nasal, y problemas para respirar (asma, tos, falta de aliento, respiración jadeante), también se han desarrollado alergias a compuestos de cromo, lo que puede producir dificultad para respirar y salpullido en la piel (ATSDR, 2012a).

Las concentraciones de cromo en el aire que pueden producir estos efectos pueden ser diferentes para los diferentes tipos de compuestos de cromo. Así, estos efectos ocurren con concentraciones de cromo (VI) mucho más bajas que de cromo (III). En animales que ingieren compuestos de cromo (VI) se han observado irritación y úlceras en el estómago y el intestino delgado, así como anemia. Los compuestos de cromo (III) son mucho menos tóxicos no parecen causar estos problemas (ATSDR, 2012a, ATSDR, 2012b).

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) ha determinado que los compuestos de cromo (VI) son carcinogénicos en seres humanos. El undécimo Informe sobre Sustancias Carcinogénicas del Programa Nacional de Toxicología clasifica a los compuestos de cromo (VI) como: “sustancias reconocidas como carcinogénicas en seres humanos” (ATSDR, 2012a).

Se ha encontrado una asociación entre la exposición a los compuestos de cromo (VI) y la mortalidad por cáncer de pulmón. Existe evidencia suficiente de carcinogenicidad respiratoria en humanos expuestos al cromo (VI) en estos entornos ocupacionales (WHO, 2003).

La Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) ha establecido un límite máximo en la concentración de cromo de 0.1 mg/L para agua potable. La norma actual se basa en los posibles efectos dermatológicos adversos durante muchos años, como la dermatitis alérgica (reacciones cutáneas) (EPA, s.f. a). La agencia de alimentos y drogas (FDA, por sus siglas en inglés) ha determinado que los niveles de cromo en el agua en botella no deben exceder 0.1 mg/L (ATSDR, 2012a).

En México el límite de concentración de cromo en agua potable fue fijado en 1994 en la norma NOM-127-SSA1-1994, el límite máximo permisible es de 0.05mg/L de cromo total (DOF, 2000). En la NOM-001-SEMARNAT-1996 se indica la concentración de 0.5 mg/L como límite en la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (DOF 2018).

Vanadio

El vanadio es un metal blanco, brillante, dúctil, maleable, su número atómico es el 23, tiene un peso atómico de 50.942 g/mol, su densidad es de 4.51 g/cm³, sus estados de oxidación son -1, 0, +2, +3, +4 y +5. Está extensamente distribuido en la corteza terrestre. Generalmente se combina con otros elementos tales como oxígeno, sodio, azufre o cloro (ASTDR, 1992). Existe una gran variedad de compuestos de vanadio, principalmente pentóxido de vanadio, sulfato de vanadilo, metavanadato de sodio y ortovanadato de sodio. El pentóxido de vanadio es la forma más común y usada de vanadio (Imtiaz *et al.*, 2015).

Es anfótero, principalmente básico en los estados de oxidación bajos y es ácido en los altos (Lenntech, 2018a). A pH bajo (< 3), el vanadio (V) se encuentra principalmente como un catión (VO₂⁺), mientras que las especies aniónicas existen a valores de pH superiores a 3, por ejemplo, la especie de decavanadato (V₁₀O₂₆ (OH)₂⁴⁻, V₁₀O₂₇ (OH)⁵⁻, V₁₀O₂₈⁶⁻) y especies de mono o polivanadato (Leiviskä *et al.*, 2017a).

El vanadio tiene una gran afinidad por los diferentes componentes del suelo, como las arcillas, los óxidos de hierro y los materiales orgánicos, y puede considerarse inmóvil en suelos, sedimentos y desechos mineros (Leiviskä *et al.*, 2017b).

Es un metal traza que se encuentra también en muchos alimentos. Se considera que en cantidades muy pequeñas es necesario para el crecimiento normal de los huesos. Es una parte importante de varios sistemas enzimáticos y complejos en organismos vivos (Imtiaz *et al.*, 2015).

Entre los alimentos que contienen vanadio se incluyen los siguientes:

- Los mariscos.
- Algunas hierbas y especias como la pimienta negra, perejil y eneldo.
- El trigo.
- Semillas de girasol, cacahuete y aceite de oliva.

Un uso común del vanadio actualmente es en la industria del acero como aditivo. Se utiliza en las industrias del hierro, automotriz y la industria de los fertilizantes. Además, sus compuestos se emplean como catalizadores, para materiales cerámicos, pigmentos y baterías (Imtiaz *et al.*, 2015).

En medio acuoso, el vanadio se encuentra principalmente como V^{5+} en presencia de oxígeno, que es el estado de oxidación más tóxico del vanadio, y si no se controla, puede causar contaminación del agua debido a su alta solubilidad (He *et al.*, 2016).

Problemática del vanadio en agua

La contaminación del agua subterránea por vanadio se debe a fuentes industriales, mineras o naturales. Es el metal de transición más abundante en el medio acuoso y está ampliamente distribuido en la corteza terrestre (Ortiz-Bernad *et al.*, 2004). Los niveles de vanadio en agua dulce en diferentes partes del mundo varían de indetectables a 0.220 mg/L. Las diferencias geográficas en los niveles de vanadio en agua dulce se deben a diferencias en la escorrentía del agua de lluvia de fuentes naturales o en efluentes industriales (WHO, 1988).

La especiación de vanadio (V) en soluciones acuosas depende del pH y la concentración. El V (V) se produce como una especie aniónica cuando el pH es superior a 3. Las especies de

monovanadato se originan en concentraciones más bajas (2.5 mg/L) mientras que las especies polinucleares de V (V) se pueden encontrar en concentraciones más altas (Leiviskä *et al.*, 2017b).

Toxicología del vanadio

La principal vía de exposición al vanadio es la ingesta de alimentos, se estima que una persona consume entre 10 a 20 µg diariamente (ASTDR, 1992). Otra vía de exposición es la respiración, la presencia de V en el aire puede ocurrir por la quema de combustibles; el pentóxido de vanadio se encuentra en el polvo emitido por algunas fábricas que lo utilizan para producir acero (ASTDR, 1992).

Duffus (2007) clasificó la carcinogenicidad de pentóxido de vanadio y de compuestos inorgánicos de este metal. De acuerdo con su investigación los compuestos inorgánicos de vanadio que contienen oxígeno deberían ser clasificados como carcinógenos y mutágenos humanos. La exposición al vanadio ocasiona lesiones en el sistema respiratorio, el sistema circulatorio, el sistema nervioso central, los órganos digestivos, los riñones y la piel (WHO, 1988).

La etapa aguda se caracteriza por un período latente, depende de la concentración de vanadio, la sensibilidad de la persona y las propiedades del compuesto de vanadio específico. Se ha subdividido en tres formas “leve, moderada y severa”. Las características clínicas de la toxicidad leve incluyen rinitis con secreción abundante y a menudo sanguinolenta, estornudos y sensación de picazón y ardor en la garganta. En la toxicidad moderada hay bronquitis con disnea espiratoria y broncoespasmo, también puede haber alteraciones frecuentes en la actividad del tracto gastrointestinal, incluidos vómitos y diarrea. Cuando hay una intoxicación severa, la persona presenta bronquitis y bronconeumonía. Otros síntomas también pueden ser más prominentes, como dolor de cabeza, vómitos, diarrea, palpitaciones, sudoración y debilidad general, en esta etapa existe daño al riñón el cual es irreversible (WHO, 1988).

La IARC ha clasificado al pentóxido de vanadio como posible carcinogénico en seres humanos con base en evidencia de cáncer del pulmón en ratones expuestos al vanadio (ASTDR, 1992).

Dado que los altos niveles de vanadio no son comunes en las aguas naturales, no existe una legislación sobre los valores límite del vanadio, con la excepción de unos pocos países. Por

ejemplo, en China existe un límite de 50 mg/L en las fuentes de agua potable, mientras que Italia ha establecido un límite de 140 mg/L para las aguas subterráneas (Leiviskä *et al.*, 2017b). El reglamento de Supervisión de la Directiva Sobre el Agua de los Países Bajos cuenta con un límite máximo de 5.1 µg/L en la concentración de vanadio (Welfare y Sport, 2012).

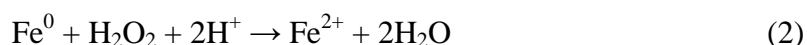
En México tampoco existe legislación sobre la concentración de vanadio en agua, sin embargo, la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por varios metales, incluyendo entre estos al vanadio, la concentración límite para este metal de 78 mg/kg en suelos de uso agrícola, residencial o comercial y 1000 mg/kg para uso industrial (DOF, 2005).

Ferroxidación

En la última década, algunos investigadores se han enfocado en la remoción de contaminantes mediante el hierro de valencia cero (ZVI, por sus iniciales en inglés, zero valence iron) esto se debe a que el ZVI no es tóxico, es abundante, barato y fácil de producir, y su proceso de reducción requiere poco mantenimiento (Fu *et al.*, 2014). Calabrò *et al.* (2012) realizaron pruebas de laboratorio para encontrar la relación de peso óptimo entre ZVI y roca pumita para la remoción de níquel de agua subterránea, mediante una barrera reactiva permeable. Con la relación de peso 50/50 se encontró una remoción de 74%, el cual fue el mayor rendimiento obtenido. Yin *et al.* (2012) estudiaron los efectos del pH, la dosificación del hierro, el oxígeno y algunos aniones disueltos en la reducción de nitrobenceno mediante ZVI. Con una dosis de 1 g/L a 5 g/L y pH=7, se obtuvo una remoción de 88.7%. Encontraron que el oxígeno inhibió la reducción de nitrobenceno, debido a su competencia por electrones de ZVI. La remoción se incrementó cuando hubo presencia de Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- .

El ZVI un reductor efectivo cuando reacciona con contaminantes oxidados como el Cr^{6+} o As^{5+} . El mecanismo de eliminación de contaminantes se debe a la transferencia direccional de electrones del ZVI a dichos compuestos, que se transforman en especies no tóxicas o menos tóxicas (Fu *et al.*, 2014). Por otro lado, el ZVI puede degradar y oxidar una serie de compuestos orgánicos en presencia de oxígeno disuelto. El hierro transfiere dos electrones a la molécula de O_2 para producir H_2O_2 (Ec. 1). El H_2O_2 producido puede reducirse a agua mediante otra transferencia de dos electrones desde ZVI (Ec. 2). Además, la combinación de H_2O_2 y Fe^{2+}

(conocida como reacción de Fenton) puede producir radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) que poseen una fuerte capacidad de oxidación frente a una variedad de compuestos orgánicos (Ec. 3) (Fu *et al.*, 2014). Se pueden formar lentamente fases coloidales debido a la insolubilidad de Fe^{3+} para valores de pH entre 5 y 9 típicos de aguas naturales (Ec. 4) (Triszc *et al.*, 2009).



El ZVI se ha aplicado con éxito para la remediación de aguas subterráneas y aguas residuales contaminadas con compuestos orgánicos clorados, compuestos nitroaromáticos, arsénico, metales pesados, nitratos, colorantes y fenol. Los principales contaminantes tratados por el ZVI durante los últimos años incluyen tricloroetileno, nitrato, arsénico, Cr (VI), fenol y nitrobenzeno (Fu *et al.*, 2014). En la figura 1 se observa el modelo de hierro de valencia cero. El núcleo consiste principalmente en hierro de valor cero (metálico) y proporciona el poder reductor para las reacciones con contaminantes ambientales. La corteza está formada principalmente por óxidos e hidróxidos de hierro formados a partir de la oxidación del hierro. Por lo tanto, el ZVI exhibe características tanto de óxidos de hierro (por ejemplo, como un adsorbente) como de hierro metálico (por ejemplo, como un reductor) (Li *et al.*, 2006).

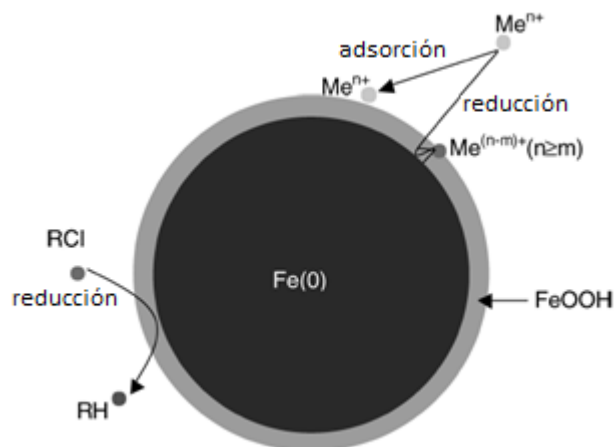


Figura 1. El modelo de hierro de valencia cero.

Fuente: Adaptado de Li *et al.*, 2006.

El mecanismo de eliminación de arsénico por ZVI es bastante complejo ya que se involucran diferentes procesos. En general, se acepta que el principal mecanismo de remoción de arsénico por ZVI, cerca de un pH neutro, implica adsorción, reducción, precipitación superficial y co-precipitación con diversos productos de la oxidación del hierro, como oxihidróxidos ferrosos/férricos (Triszcz *et al.*, 2009, Fu *et al.*, 2014, Mak *et al.*, 2009).

Nidheesh y Singh (2017) explicaron la remoción de arsénico cuando se forman oxihidróxidos de hierro (Ec. 6 y 7), este compuesto de hierro se forma a partir del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Ec. 5), éste reacciona con especies de arsénico y las cuales forman complejos insolubles en la superficie del hierro.



Yan *et al.* (2012) observaron que las especies de As (III) experimentan dos etapas de transformación tras la adsorción en la superficie de hierro cero. En la primera etapa se lleva a cabo la ruptura de los enlaces As–O en la superficie, y en la segunda etapa ocurre una mayor reducción y difusión del arsénico a través de la delgada capa de óxido que encierra al hierro. En la figura 2 se describe el mecanismo de reacciones As (III)-ZVI propuesto por Yan *et al.* (2012).

El proceso incluye (1) adsorción rápida de As (III) acuoso en la superficie del óxido, (2) reducción de los complejos de As (III) en la superficie, (3) translocación de arsénico a través de la cubierta de óxido acompañada de una mayor ruptura de enlaces de As-O, y (4) difusión en el núcleo de Fe (0). La acumulación del arsénico ocurre preferentemente en la superficie del Fe (0) formando una capa delgada de Fe-As intermetálica, por lo que la cantidad de arsénico reducido depende de la cantidad de ZVI utilizado.

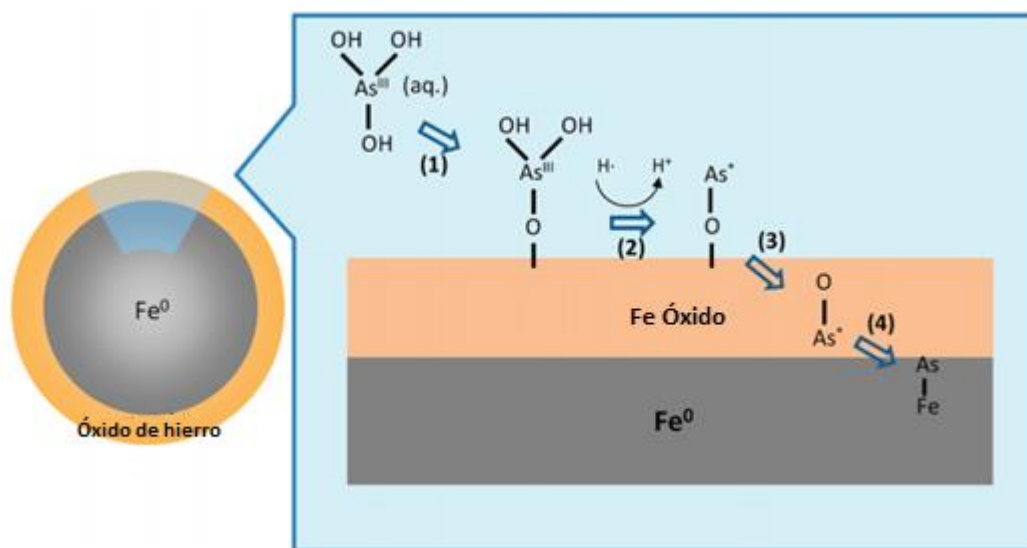


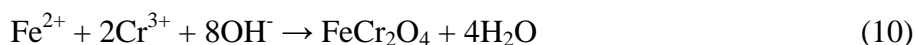
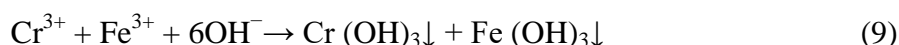
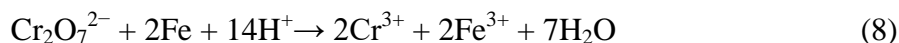
Figura 2. Mecanismo propuesto de reacciones As (III)-ZVI.

Fuente: Adaptada de Yan *et al.*, 2012.

El arsénico a menudo coexiste con los iones de metales pesados. Se han realizado estudios en la remoción de arsénico y cromo de agua contaminada proveniente de la industria de la madera, donde el arseniato de cobre se usa como conservante. Liu *et al.* (2009) estudiaron las interacciones de Cr (VI) y As (V) co-presentes, y las influencias de ácido húmico y bicarbonato en el proceso de remoción de Cr (VI) y As (V) por ZVI. Encontraron que la remoción de Cr (VI) no es inhibida por la presencia de As (V) y ácido húmico, sin embargo, la remoción de As (V) pareció disminuir por el Cr (VI) presente. La remoción de Cr (VI) por ZVI es un proceso dominado por la reducción, mientras que la eliminación de As (V) implica principalmente adsorción en productos de la corrosión de hierro (Liu *et al.*, 2009).

Carrillo-Pedroza *et al.* (2014) utilizaron residuos de hierro para la remoción de cromo contenido en aguas residuales de un proceso de cromado de acero, y de arsénico proveniente de aguas residuales mineras. Mediante este proceso se obtuvo una remoción de 80% de una concentración inicial de 1.17 mg/L de arsénico. De una concentración inicial de 700 mg Cr/L la remoción fue cercana al 50%, debido a la presencia de sulfatos que inhibieron la remoción de este metal.

Se cree que los mecanismos de reacción de Cr (VI) con hierro cero implican adsorción instantánea en la superficie del ZVI donde tiene lugar la transferencia de electrones, el Cr^{6+} se reduce a Cr^{3+} con la oxidación de Fe^0 a Fe^{3+} (Ec. 8), seguido de la posterior precipitación de hidróxidos de Cr y Fe mezclados (Ec. 9) (Fu *et al.*, 2014). El Cr^{3+} y Fe^{3+} podrían también coprecipitar como óxidos mezclados (Ec. 10), los hidróxidos de hierro y el cromo podrían ser transformados en óxidos metálicos (Ec. 11 y 12) (Siciliano, 2016).



Algunos investigadores como Olea-Mejía *et al.* (2017) estudiaron la remoción de cromo (VI) de agua mediante hierro cero nano estructurado impregnado a cáscara de naranja. De una concentración inicial de 50 ppm de Cr (VI), reportan una remoción de 100% en nano estructuras formadas en agua y 96% en las formadas en metanol. Zhou *et al.* (2008) analizaron el efecto de tres reactivos complejos en la remoción de Cr (VI) por ZVI. La eficiencia de remoción de Cr (VI) incrementa cuando hay ácido etilendiaminotetraacético y NaF en la solución, mientras que la presencia de 1,10-fenantrolina inhibe la reducción de Cr (VI) hasta en un 99.7%.

El problema de la demanda de vanadio ha provocado aún más investigaciones para la recuperación de vanadio de las corrientes de desechos. Algunas técnicas de remoción de este

metal que han sido estudiadas, incluyen intercambio iónico, así como la co-precipitación de vanadio con hierro (Leiviskä *et al.*, 2017a).

Leiviskä *et al.* (2017a) utilizaron sorbentes de hierro para la remoción de vanadio de agua residual industrial, utilizando seis materiales de hierro: sorbente de hierro comercial, sorbente mineral comercial, lodo de alto horno, lodo proveniente de un convertidor de acero, escoria de ferrocromo (FeCr) y escoria de una fundición de acero. Las pruebas revelaron que el hierro comercial (oxihidróxido férrico) eliminaba el vanadio de manera más eficiente, lo cual se explica por su alto contenido de hierro y la forma amorfa del hierro.

El método de remoción de metales pesados mediante hierro de valencia cero se ha implementado en procesos industriales. Se ha comprobado su eficiencia al remover metales pesados, destacando para este trabajo la remoción de arsénico y cromo, sin embargo, para el vanadio y la mezcla de estos tres contaminantes no se han realizado suficientes estudios, por lo que es importante realizar pruebas para evaluar la efectividad de esta técnica para la remoción de una mezcla de arsénico, cromo y vanadio en un agua contaminada.

Precipitación química

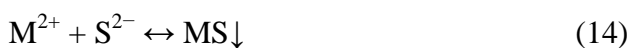
Es la técnica más utilizada en los procesos industriales ya que es relativamente sencilla de operar, económica y selectiva, aunque su mantenimiento es costoso debido a la alta generación de lodos (Caviedes-Rubio, 2015).

Los metales se pueden eliminar por precipitación como óxidos o hidróxidos de metales (Santhosh y Sridevi, 2013), igualmente se emplea la precipitación por sulfuros aunque con solubilidades bajas y precipitados no anfóteros, también se han empleado sustancias quelantes, así mismo se puede utilizar esta técnica con carbonatos y fosfatos. La coagulación-floculación y otras técnicas también se pueden usar en combinación con métodos de precipitación para tratar soluciones contaminadas con metales (Santhosh y Sridevi, 2013).

La precipitación química es un fenómeno complejo resultante de la formación de condiciones de súper saturación. Puede describirse por tres pasos: nucleación o germinación, crecimiento cristalino y floculación. La nucleación o germinación corresponde a la aparición del primer coágulo por condensación de sales metálicas, seguido del crecimiento de este coágulo hasta la

etapa de súper saturación de la solución y la formación del sólido (flóculo) (Santhosh y Sridevi, 2013).

Los metales solubles se pueden recuperar en formas insolubles como hidróxidos de acuerdo con la Ecuación 13 usando varios reactivos alcalinos, como CaO o Ca (OH)₂, Mg (OH)₂, NaOH y NH₄OH. Se han usado los sulfuros para precipitar metales de acuerdo con la Ecuación 14, utilizando reactivos como Na₂S, NaHS, H₂S o FeS. Para neutralizar soluciones es común utilizar carbonatos como Na₂CO₃ y CaCO₃, también se pueden usar para la precipitación de metales, en la Ecuación 15 se describe la reacción de los iones de carbonato y los iones metálicos divalentes (Santhosh y Sridevi, 2013).



Los agentes de precipitación habitual son: cal (Ca (OH)₂), sosa cáustica (NaOH), y sulfuros (NaSH, FeS). La cal es el reactivo más económicamente accesible, aunque es el que más volumen de lodo genera, mientras que la sosa cáustica es más costosa pero genera menor volumen. En cuanto a los sulfuros, éstos son utilizados en bajas concentraciones para obtener eficiencias altas en la precipitación.

La precipitación química es un proceso ampliamente usado para la remoción de metales pesados. Soto *et al.* (2004) estudiaron la remoción de Cr (III), Fe (III), Zn (II) y Ni (II) de aguas residuales de la industria galvánica de la ciudad de Monterrey, probaron cuatro coagulantes, Al₂ (SO₄)₃, FeSO₄, Fe₂ (SO₄)₃ y FeCl₃, determinaron el mejor coagulante mediante pruebas de jarras y obtuvieron como resultado que el FeCl₃ tiene mejor rendimiento para remover estos metales, así como una velocidad sedimentación más rápida.

Proal *et al.* (1998) utilizaron NaOH para remover Co, Zn, Fe, Al, Cu, Ni, Cd y Mn de aguas residuales industriales y municipales bajo la técnica de aglomeración esférica, optimizaron parámetros como pH, dosificación de NaOH y sobresaturación de la solución en función de la temperatura y la concentración de los metales.

En el caso del cromo se han utilizado tecnologías para remover Cr (VI), como precipitación química, intercambio iónico, filtración por membrana, reducción biológica y adsorción. Actualmente la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por precipitación química es la más utilizada para el tratamiento de Cr (VI), debido a su alta eficiencia, es una técnica simple y tiene una gran flexibilidad de diseño (Wang *et al.*, 2017). Por ejemplo, Mijaylova-Nacheva *et al.* (2003) estudiaron aguas residuales de la industria de curtido de pieles, donde el efluente del proceso contenía una gran cantidad de cromo (III), obtuvieron hasta 99.88% de eficiencia de remoción utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 99.7% con Na_2CO_3 .

Algunos investigadores como Francisca y Carro (2014), estudiaron la eficiencia de remoción del arsénico mediante el proceso de coagulación-floculación, observaron eficiencias del 95% con cloruro férrico y 80% con sulfato de aluminio en soluciones con arseniato, con pH entre 3 y 5. Por otro lado Rojas-Chaves *et al.* (2015) con el proceso de coagulación floculación observaron la reducción de la concentración de arsénico de agua sintética, de 200 $\mu\text{g/L}$ a menos de 10 $\mu\text{g/L}$, utilizando FeCl_3 y un coagulante sintético, con valor de $\text{pH}=6$.

Encapsulamiento

Uno de los problemas que se tiene al utilizar la ferroxidación y la precipitación química es, como se mencionó anteriormente, la generación de lodos, pues al contener los metales pesados éstos se consideran residuos peligrosos y por lo tanto se les debe dar un tratamiento adecuado. Se han desarrollado diferentes técnicas de tratamiento, entre ellas la solidificación-estabilización. Éste es un proceso que atrapa contaminantes, limitando su movilidad y también disminuyendo su potencial de afectación al medio ambiente, permite que estos residuos puedan ser dispuestos en rellenos industriales (Lara-Díaz *et al.*, 2009). La inmovilización y el encapsulamiento son procesos que forman parte de la técnica de solidificación-estabilización; han demostrado ser métodos efectivos para reducir la peligrosidad del material, facilitar su manejo y su posterior disposición segura mediante la encapsulación en bloques sólidos manejables (Khalid *et al.*, 2017).

La inmovilización se refiere a la reducción de la movilidad y la biodisponibilidad de metales pesados, añadiendo agentes que secuestran a los sólidos contaminados (tales como lodos, suelos y escorias), algunos procesos por los que se pueden inmovilizar estos contaminantes es mediante

reacciones de precipitación o adsorción, estas reacciones causan la redistribución de los metales pesados presentes en los lodos dentro de una matriz sólida, la cual reduce al mínimo su movilidad. Comúnmente se han utilizado cemento, arcilla, zeolitas, fosfatos y minerales como agentes inmovilizantes para lodos y suelos contaminados con metales pesados (Khalid *et al.*, 2017). La encapsulación implica la mezcla de los suelos o lodos contaminados con otros productos, como el concreto, la cal o el asfalto. El lodo inmovilizado queda atrapado y contenido y así se evita la contaminación del medio circundantes. Se utilizan varios aglutinantes de unión en la formación de bloques sólidos, pero se prefiere el cemento debido a su fácil disponibilidad, versatilidad y rentabilidad (Khalid *et al.*, 2017).

Esta técnica se realiza de dos maneras; directamente en el suelo contaminado (*ex situ*), donde es necesario hacer una excavación, por medio de barrenas o paletas rotatorias, para posteriormente verter los materiales de remediación, cemento, y mezclar bajo tierra, posteriormente este suelo o sitio tratado se cubre con suelo limpio, es decir no contaminado, o con pavimento. Cuando el tratamiento es en el mismo lugar (*in situ*), este método tiene el beneficio de mejorar las condiciones de la tierra para una posterior construcción de estructuras y pavimentos (EPA, 2004).

Se han realizado trabajos de tratamiento de muestras de suelos contaminados usando cemento portland como aglomerante para la retención de cromo, plomo y cobre. El cemento portland también presenta posibilidades para el encapsulado de compuestos orgánicos e inorgánicos, el tratamiento de residuos tóxicos con metales, cenizas de incineración o lodos industriales. Lara-Díaz y Melgoza-Alemán (2009) estudiaron la inmovilización de metales pesados (Cr, Ni y Pb) usando probetas sólidas de concreto fabricadas con cemento portland, realizaron pruebas de lixiviación y compresión, determinaron una retención de plomo superior a 99% y 95% para níquel en las pruebas de lixiviación, mientras que para cromo no obtuvieron resultados aceptables. Para metales como cadmio y cobre Romano y Rodríguez (2007) prepararon cemento a partir de la cáscara de arroz, la cáscara de arroz contiene $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, que es el segundo componente más importante del cemento portland comercial, lograron encapsular cadmio y cobre en proporciones de hasta el 10% en peso.

García *et al.* (2013) investigaron el encapsulamiento de lodos provenientes del tratamiento de agua residual de la industria automotriz, utilizaron matrices de arcilla, encontraron afinidad entre

la arcilla y los lodos, estas matrices presentaron baja lixiviación para arsénico, níquel, cromo zinc y cadmio. Fernández-Pereira *et al.* (2018), a partir de una solución de aluminato proveniente de los residuos de la industria de anodizado, sintetizaron geopolímeros basados en escoria de cenizas volantes y de alto horno de carbón como matrices de inmovilización de metales como plomo, cadmio y níquel, la matriz mostró baja lixiviación a pH mayor a 10.

Capítulo 3

Metodología

A continuación se describen los procedimientos y métodos analíticos para la caracterización del agua residual industrial, antes y después del proceso de ferroxidación, precipitación química y el proceso combinado. En la figura 3 se muestra el diagrama de flujo de las etapas que se realizarán para el cumplimiento de los objetivos.

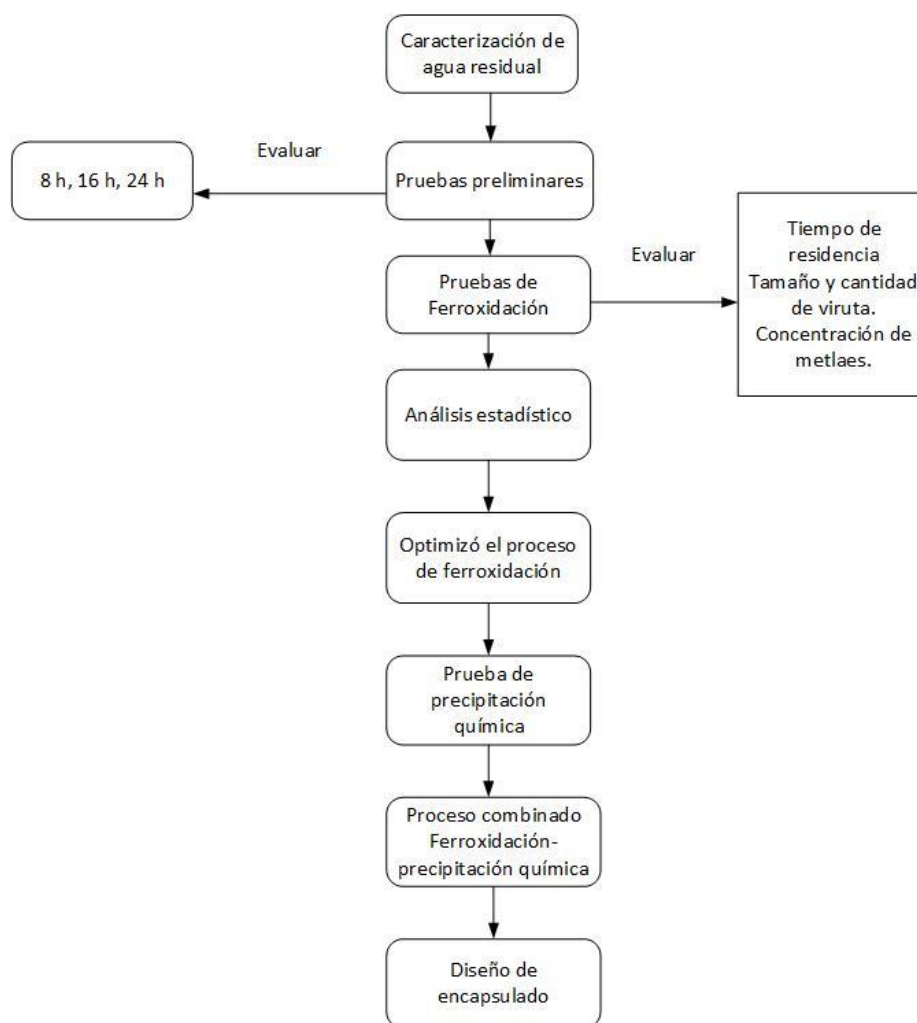


Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología.

Métodos analíticos

Todos los métodos y determinaciones se llevaron a cabo en el Laboratorio de Calidad de Agua y Residuos de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, utilizando los equipos y métodos que se muestran en la tabla 1.

Para la caracterización del agua problema, su monitoreo y análisis se empleó un espectrómetro de absorción atómica modelo Varian SpectrAA-200. Se siguió el método NMX-AA-051-SCFI-2001 (DOF, 2016b). Para realizar digestiones a las muestras se utilizó un horno de microondas modelo Mars X de acuerdo a la norma EPA 3051A.

Tabla 1. Equipos y métodos analíticos.

Actividad	Equipo	Método
Medición de pH	Potenciómetro marca Orión modelo 290 A	NMX-AA-008-SCFI-2016 (DOF, 2016a)
Determinación de metales disueltos en agua.	Horno de microondas Mars X	EPA 3051A y EPA 301
	Espectrómetro de absorción atómica de flama Varian SpectrAA 200	NMX-AA-051-SCFI-2001 (DOF, 2016b)

Después de cada prueba se realizó una digestión ácida para cada muestra. En un vaso de 100 mL se colocaron 45 mL de muestra y 5 mL de ácido nítrico de acuerdo al método EPA 3051A. Posteriormente se colocaron los vasos en el horno de microondas donde se llevó a una temperatura de 100 °C.

Diseño de Experimentos

El diseño de experimentos se realizó con base en un diseño factorial 2^k . Este diseño se utiliza para optimizar condiciones de reacción y métodos de análisis, para esto se necesitan conocer que factores influyen significativamente y cuáles son sus efectos en el sistema. Por lo regular esta información se genera de manera experimental. Se deben conocer todas las variables que podrían

influir en la respuesta, se fijan las variables que no interesa modificar, se anota el valor de las que no se pueden controlar y se varían las restantes. La información se obtiene comparando la variación de la respuesta entre experimentos (Ferré, 2003).

El diseño factorial 2^k , se utiliza cuando se tienen k factores, cada uno con dos niveles. Con este diseño se generan los experimentos adecuados para conocer simultáneamente qué efecto tienen k factores sobre una respuesta y descubrir si interaccionan entre ellos, en estos experimentos se evita que los factores se cambien siempre en la misma dirección, así se evitan experimentos redundantes. De esta manera se obtiene la información con el mínimo número de experimentos y con la menor incertidumbre posible, porque los errores aleatorios de las respuestas se promedian (Ferré, 2003).

La matriz comprende 2^k filas y k columnas, que corresponden a los k factores en estudio. Si se construye en el orden estándar, cada columna empieza por el signo –, y se alternan los signos – y + (Ferré, 2004). En la tabla 2 se muestra la matriz 2^4 que se utilizó en este proyecto.

Para el diseño factorial completo se consideraron cuatro factores:

- Concentración de los metales, As, Cr y V, en el agua problema, C_1 y C_2 .
- Tamaño de viruta, < 1 mm y > 1.16 mm.
- Cantidad de hierro, 10 g y 20 g.
- Tiempo de retención, 8 h y 16 h.

Todas las combinaciones contempladas se encuentran en la tabla 2, se obtienen al reemplazar los valores – y + por los valores reales de las variables. Se utilizó el software Minitab v18.1 para generar esta tabla.

En total se obtuvieron 16 experimentos correspondientes a 2 niveles de la concentración por 2 niveles de tamaño de viruta, por 2 niveles de cantidad de hierro y 2 niveles de tiempo de retención.

Tabla 2. Matriz de experimentos para diseño factorial completo 2⁴.

Tratamiento	Tiempo (h)	Concentración	Cantidad de hierro (g)	Tamaño de viruta (mm)
1	8	C1	10	<1
2	8	C1	10	>1.6
3	8	C1	20	<1
4	8	C1	20	>1.6
5	8	C2	10	<1
6	8	C2	10	>1.6
7	8	C2	20	<1
8	8	C2	20	>1.6
9	16	C1	10	<1
10	16	C1	10	>1.6
11	16	C1	20	<1
12	16	C1	20	>1.6
13	16	C2	10	<1
14	16	C2	10	>1.6
15	16	C2	20	<1
16	16	C2	20	>1.6

Método experimental para la ferroxidación

Como primer paso se caracterizó el agua residual industrial mediante espectrometría de absorción atómica de flama con un equipo Varian SpectrAA 200. Posteriormente se realizaron pruebas preliminares para seleccionar dos tiempos de residencia óptimos para el proceso de ferroxidación. Una vez obtenidos los tiempos de residencia óptimos se evaluó el método de acuerdo al diseño experimental.

Se colocaron las virutas de hierro comercial en un reactor sellado herméticamente y 100 mL de agua a tratar, se inyectó un flujo de aire de 300 a 350 mL/min mediante una válvula check, que servirá para la oxidación del hierro (figura 4). El hierro se oxidó hasta formar la especie $\text{Fe}(\text{OH})_3$

predominantemente, este compuesto es insoluble en agua, se aglomeró y posteriormente co-precipitó junto con los metales que retuvo por adsorción.

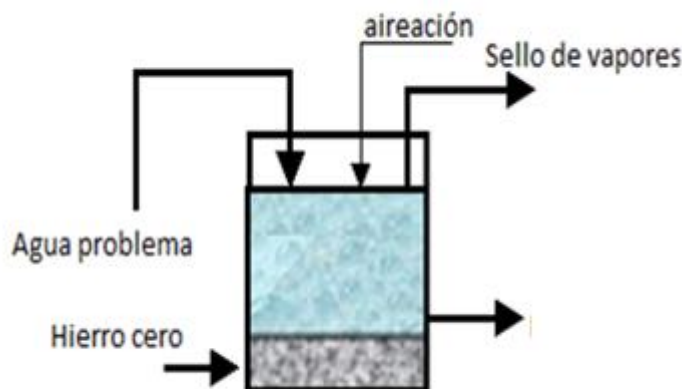


Figura 4. Esquema del reactor donde se llevó a cabo la ferroxidación (reactor 1).

Se tomaron muestras del reactor al finalizar el tiempo de retención, se realizaron digestiones a estas muestras, en un horno de microondas (Tabla 11), y posteriormente se caracterizaron por medio de espectrometría de absorción atómica.

Método experimental para precipitación química

Para comparar con el proceso de ferroxidación se realizaron pruebas de precipitación química, se aumentó el pH de la muestra inicial, utilizando óxido de calcio (CaO), hasta alcanzar la neutralidad del agua ($\text{pH}=7$). Para monitorear el cambio en la concentración de los metales, se analizó la muestra a incrementos de 0.5 unidades de pH. Se colocaron 100 mL de agua residual en el reactor y se agregó el óxido de calcio en alícuotas de 0.100 g. Las muestras se analizaron mediante los equipos mencionados en la tabla 1.

Metodología experimental para la optimización de la ferroxidación

Se propuso optimizar el proceso de ferroxidación, por lo que se evaluó disminuyendo el tiempo de residencia y manteniendo fijos los demás parámetros (tamaño, cantidad de viruta y concentración).

Para estas pruebas se utilizó un gramo de viruta de hierro para generar menos lodos, se utilizaron virutas mayores a 1.6 mm y la concentración C1 (14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L). El proceso se evaluó en 1, 2, 4, 5, 6 y 8 horas de tiempo de retención.

Se colocaron 100 mL del agua residual industrial, 1 g de viruta de hierro mayor a 1.6 mm en el reactor herméticamente sellado y se administró un flujo de aire de 300 a 350 mL/min a través de una válvula check, el aire fue suministrado a través de un difusor. Al finalizar el tiempo de retención correspondiente se tomaron muestras para su análisis.

Determinación de vida útil del hierro

Las pruebas se realizaron con un gramo de viruta de hierro mayor a 1.6 mm, 6 h de tiempo de retención y con concentración C1 (14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L), se agregaron 100 mL del agua residual y se inyectó un flujo constante de aire a través de un difusor, pasadas 6 h se retiró el agua tratada y se agregaron 100 mL de agua industrial, sin cambiar la viruta de hierro. Este proceso se repitió hasta encontrar una disminución significativa en el porcentaje de remoción de los contaminantes.

Al agua tratada se le realizaron análisis por medio de espectrometría de absorción atómica para determinar la concentración de los metales en el agua.

Metodología experimental para el proceso combinado ferroxidación – precipitación química

Se realizaron pruebas combinando los procesos de ferroxidación y precipitación química para reducir tiempos de retención y alcanzar las concentraciones establecidas en la NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 2018).

Para el proceso de ferroxidación se colocaron 200 mL de agua residual industrial con concentración C1 (14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L) en un reactor herméticamente sellado (reactor 1, como se muestra en la figura 5), se utilizó una cantidad de viruta de 1 g, tamaño mayor a 1.6 mm y tiempos de retención de 4 h. Por medio de una válvula check se suministró aire a flujo constante. Pasado el tiempo de retención se obtuvo una muestra del agua para su caracterización. El efluente del reactor 1 se filtró para remover la mayor cantidad de contaminantes posible, se trasvasó en un segundo reactor (reactor 2), donde se le agregó CaO

como precipitante, éste oxidó a los metales remanentes a una forma insoluble por lo que precipitaron. La muestra del reactor 2 se filtró después obteniendo así agua tratada.

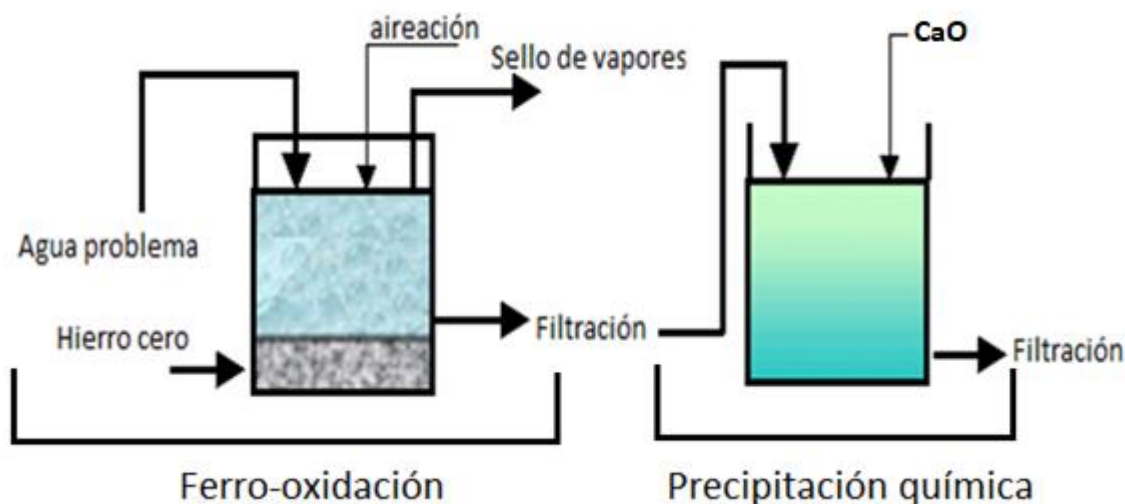


Figura 5. Esquema del proceso combinado ferroxidación/precipitación química.

Metodología para diseño de encapsulamiento

Se diseñó un tratamiento de encapsulado para los lodos generados después de la ferroxidación, así como los generados en la precipitación química.

Morales (2014) estudió un pretratamiento para lodos provenientes de una formuladora de agroquímicos organofosforados mediante cemento para su posterior encapsulamiento. Utilizó Cemento CPC30R RS, el cual es un cemento portland resistente a los sulfatos, combinado con arena tipo sílica para hacer morteros y encapsular lodos. Ortiz-Reyes (2019) realizó una estabilización/solidificación de lodos contaminados con plomo, provenientes de escorias procedentes de un proceso de fundición, utilizando cemento portland y cal hidratada, después de la estabilización realizó un encapsulamiento, para este proceso colocó una cantidad del lodo estabilizado en una bolsa de polietileno, posteriormente se introdujo la bolsa con el lodo estabilizado en un bloque compuesto por residuos de construcción, arcilla, cal hidratada y cemento.

Capítulo 4

Resultados

Caracterización del agua problema

Se obtuvieron dos muestras de agua contaminada con arsénico, cromo y vanadio de una industria metal mecánica, esta solución se caracterizó por espectrometría por absorción atómica; los resultados de la caracterización se muestran en la Tabla 3. La primer muestra (C1) contenía el doble de concentración de arsénico (14.16 mg/L) que la segunda muestra (7.08 mg/L), asimismo la concentración de cromo en la muestra C1 (12.82 mg/L) y de vanadio (13.53 mg/L) fueron casi el doble que en la muestra C2 (7.43 mg Cr/L y 5.66 mg V/L). La muestra C1 presentó una concentración de 14.16 mg/L para arsénico, 141 veces mayor a lo permitido en la normatividad (0.1 mg/L), mientras que para cromo la concentración fue de 12.82 mg/L. 25 veces mayor al límite señalado en la norma (0.5 mg/L) (DOF, 2018). Otros iones como sulfatos se encontraron en concentración de 8023.6 mg/L en las muestras de agua industrial.

Tabla 3. Concentraciones de metales pesados y arsénico en el agua problema.

Metal	Concentración (mg/L)	
	C1	C2
As	14.16	7.08
Cr	12.82	7.43
V	13.53	5.66

Pruebas preliminares

Se realizaron pruebas preliminares para elegir el tiempo de residencia óptimo para llevar a cabo la ferroxidación, se realizaron las pruebas para una concentración de 14.162 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L. Se llevó a cabo el proceso de ferroxidación en 8 h, 16 h y 24 h, en reactores de 200 mL.

Las pruebas se realizaron por triplicado, en reactores de 200 mL, se colocaron 100 mL de la solución, se le agregó 20 g de viruta de hierro a cada uno, se inyectó aire con flujo de 300 a 350 mL/min para propiciar la oxidación del hierro y se colocó una trampa para los gases, como se muestra en la figura 6.



Figura 6. Reactores de ferroxidación montados.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4, la concentración final de vanadio se encontró por debajo del límite de detección del espectrómetro (0.7 mg/L) para los tres tiempos de retención (8, 16 y 24 horas), en el caso del arsénico se obtuvo una remoción mayor al 99% en 16 h y 24 h, y en cromo la remoción fue mayor a 98% en los tres tiempos.

Tabla 4. Comparación de concentración inicial y final para pruebas preliminares de ferroxidación.

T (h)	Cromo		Vanadio		Arsénico	
	C (mg/L)	Remoción (%)	C (mg/L)	Remoción (%)	C (mg/L)	Remoción (%)
0	12.82	-----	13.53	----	14.16	----
8	0.20	98.43	0.0	100	0.102	98.27
16	0.10	99.21	0.0	100	0.004	99.78
24	0.36	97.19	0.0	100	0.030	99.49

En las figuras 7 y 8 se observa la tendencia de la concentración con respecto al tiempo para el cromo y el arsénico respectivamente, en ambos casos se presentó una concentración mínima (0.10 mg Cr/L y 0.004 mg As/L) a las 16 h de haber empezado el proceso de ferroxidación, de igual manera para ambos casos a las 24 h se presentó una concentración mayor (0.36 mg Cr/L y 0.030 mg As/L), lo que podría indicar que estos contaminantes se desorbieron parcialmente en este tiempo de residencia.

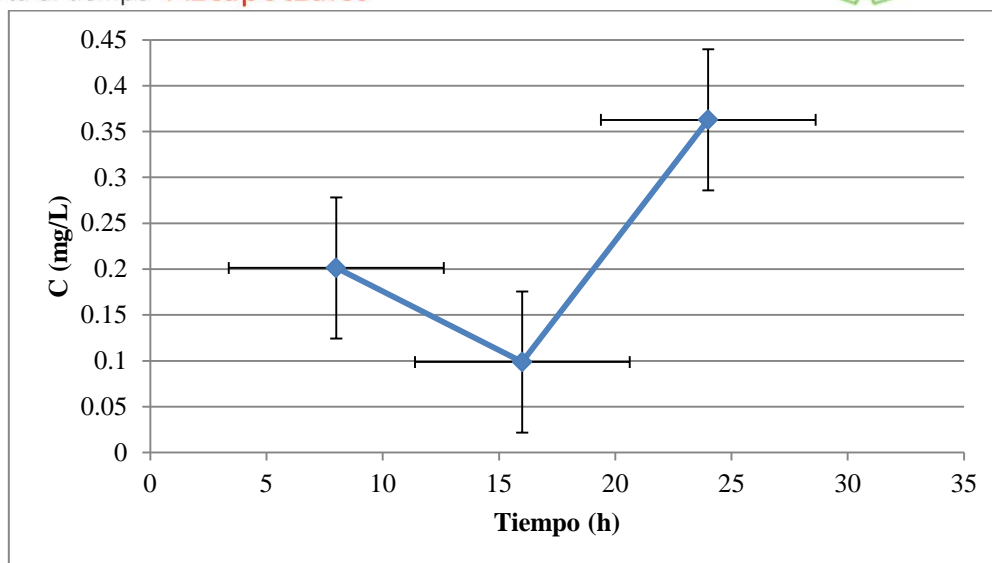


Figura 7. Concentración final de cromo a 8 h, 16 h y 24 h de una concentración inicial de 10.56 mg/L.

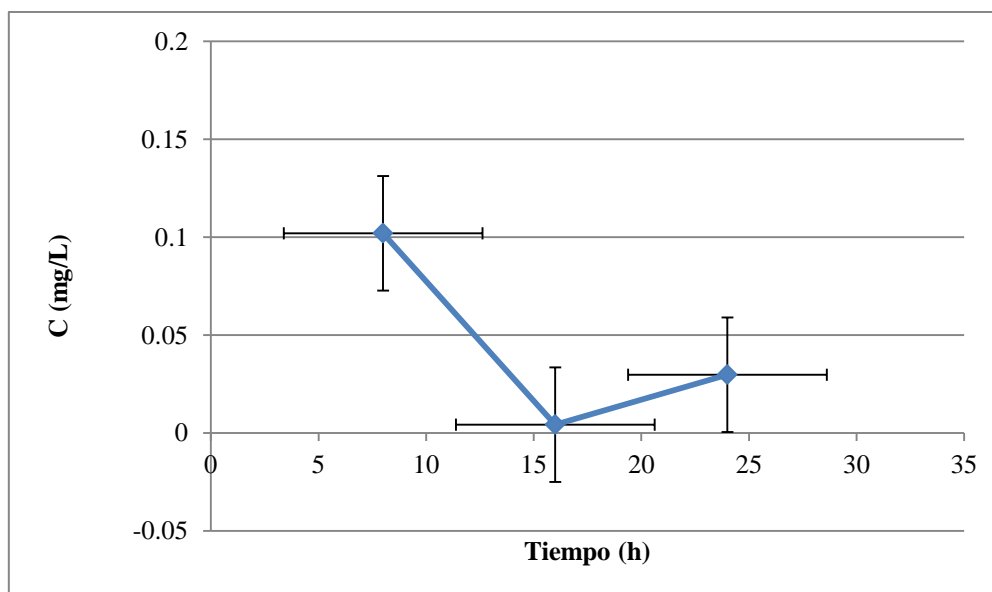


Figura 8. Concentración final de arsénico a 8 h, 16 h y 24 h de una concentración inicial de 14.16 mg/L.

Pruebas de Ferroxidación

Con los resultados de las pruebas preliminares se descartó el tiempo de residencia de 24 h, debido a que se encontró una desorción de los contaminantes y por tanto una mayor concentración de éstos. Las pruebas de ferroxidación se realizaron con tiempos de residencia de ocho y dieciséis

horas, siguiendo el diseño experimental mostrado en la metodología (tabla 2), variando también el tamaño de viruta de hierro, la cantidad de viruta utilizada y la concentración de la muestra, para determinar el tratamiento de ferroxidación más eficaz en la remoción de As, Cr y V. El pH inicial fue de 2.15. Se trató la concentración C1 (14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L) y C2 (7.08 mg As/L, 7.43 mg Cr/L y 5.66 mg V/L).

Los resultados obtenidos para tiempos de retención de 8 h se muestran en la Tabla 5. Se observa que los tratamientos 5, 6, 7 y 8 son los más eficientes. En éstos se utilizó la concentración C2 (7.08 mg As/L, 7.43 mg Cr/L y 5.66 mg V/L). Las concentraciones de arsénico y vanadio se encontraron por debajo del límite de detección del espectrómetro, mientras que para el cromo se alcanzó una remoción mayor al 98%. En los tratamientos 1, 2, 3 y 4 la concentración inicial (C1) fue casi el doble, con el tratamiento 1 se logró una remoción mayor al 98% para los tres contaminantes, siendo el tratamiento 1 el más efectivo cuando se utilizó ésta concentración. La eficiencia del tratamiento 4 (8 h, 20 g de viruta mayor a 1.6 mm) fue menor, en arsénico y vanadio, la remoción fue < 90%, mientras que en cromo se tuvo un rendimiento mayor al 95%.

La concentración final de arsénico en los tratamientos con tiempo de retención de 8 h y la concentración más alta (14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L) rebasaron el límite establecido en la norma NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 2018).

Tabla 5. Porcentaje de remoción para los tratamientos de ferroxidación a 8 horas.

Tratamiento	Detalle del tratamiento				% Remoción		
	Tiempo (h)	Concentración	Cantidad	Tamaño	As	Cr	V
			de viruta (g)	de viruta (mm)			
1	8	C1	10	1	98.17	98.64	98.04
2	8	C1	10	1.6	94.49	97.27	93.94
3	8	C1	20	1	97.76	97.70	97.16
4	8	C1	20	1.6	89.43	95.65	82.20
5	8	C2	10	1	100	98.41	100
6	8	C2	10	1.6	100	98.37	100
7	8	C2	20	1	100	98.55	100
8	8	C2	20	1.6	100	98.43	100

Los porcentajes de remoción resaltados rebasaron la concentración límite de la NOM-001-SEMARNAT-1996

Los resultados obtenidos en los tratamientos con 16 horas de tiempo de retención son mostrados en la Tabla 6. Se observa que al igual que con los tratamientos con 8 horas cuando la concentración de As fue 7.08 mg/L, la de cromo 7.43 mg/L y 5.66 mg/L de V (tratamientos 13, 14, 15 y 16), se alcanzó una concentración por debajo del límite de detección del espectrómetro en As y V, mientras que se obtuvo una remoción mayor al 98% de cromo en estos tratamientos. En los tratamientos 9, 10, 11 y 12 se utilizó la concentración C1 (14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L), la concentración de vanadio fue por debajo del límite de detección en los 4 casos, se alcanzó la mayor remoción en Cr con el tratamiento 12 (16 h, 20g de viruta >1.6 mm) aunque se tuvo una mínima diferencia con los demás tratamientos. Se obtuvo mayor remoción para ambas concentraciones tratadas cuando el tiempo de residencia era de 16 h, alcanzando un porcentaje de remoción mayor al 99% en arsénico, cromo y vanadio. La concentración de arsénico y cromo fue menor a lo establecido en la norma (DOF, 2018) en todos los tratamientos con 16 h de tiempo de residencia.

Tabla 6. Porcentaje de remoción para los tratamientos de ferroxidación a 16 horas.

Detalle del tratamiento					% Remoción		
Tratamiento	Tiempo (h)	Concentración	Cantidad de viruta (g)	Tamaño de viruta (mm)	As	Cr	V
9	16	C1	10	1	97.66	99.75	100
10	16	C1	10	1.6	98.48	99.91	100
11	16	C1	20	1	98.82	98.78	100
12	16	C1	20	1.6	99.11	99.95	100
13	16	C2	10	1	100	99.88	100
14	16	C2	10	1.6	100	98.60	100
15	16	C2	20	1	100	99.63	100
16	16	C2	20	1.6	100	99.11	100

Se han reportado eficiencias de remoción mayores a 95% de arsénico mediante el ZVI. Zapana-Quispe (2016) observó una remoción de 96.9% de arsénico de un agua proveniente de un río contaminado con 0.324 mg As/L, utilizó ácido cítrico como oxidante y hierro cero de 5 mm. La concentración final fue < 0.01 mg/L utilizando 1.6 g de lana de hierro, con dos horas de tiempo de residencia. Cabe destacar que la concentración en su muestra fue 43 veces menor a la utilizada en esta tesis (14.16 mg As/L), lo que explicaría la diferencia de tiempos de residencia (2 h y 16 h respectivamente). Mamindy-Pajany *et al.* (2011) estudiaron la remoción de arsénico mediante adsorbentes comerciales, incluyendo el ZVI. Evaluaron la remoción de As de una concentración inicial de 100 µg/L en diferentes valores de pH. En intervalos de pH, de 2 a 8, la remoción alcanzada utilizando ZVI fue cercana a 100 %. Estos resultados son similares a las eficiencias alcanzadas en esta tesis, pues en tratamientos donde la concentración de As fue 7.08 mg/L se obtuvo cerca de 100 % de remoción tanto en 8 h y 16 h. Cuando la concentración fue de 14.16 mg As/L se alcanzaron remociones cercanas a 99%, tomando en cuenta que la concentración fue 141 veces más grande que la utilizada por Mamindy- Pajany (100 µg/L).

Junyapoon yWeerapong (2006) utilizaron viruta de hierro, de tamaño de 0.074 mm a 0.5 mm, para la remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas. Obtuvieron mayor rendimiento utilizando un pH = 3 y 1 g de viruta. De una concentración inicial de 30 mg/L la remoción de Cr (VI) fue cercana al 100% con tres horas de tiempo de retención. Las eficiencias obtenidas en esta tesis para la remoción de cromo son cercanas al 99 % con tiempos de residencia de 16 h y 98% con 8 h; estos tiempos de residencia son 5 y 2.6 veces más largos respectivamente, que los usados por Junyapoon yWeerapong (2006) y la concentración más alta tratada en esta investigación (12.82 mg Cr/L) es menos de la mitad que la tratada por estos autores. La diferencia entre el rendimiento de estos trabajos podría deberse a que la remoción de cromo pudo haberse inhibido por la presencia de vanadio o sulfatos presentes en el agua residual bajo estudio en esta investigación. Sin embargo en los resultados obtenidos en esta investigación la remoción de cromo no decayó significativamente, podría deberse a que la cantidad de hierro utilizada era 10 veces (10 g) y 20 veces (20 g) más grande que la utilizada por Junyapoon yWeerapong (1 g). Al estar el hierro en exceso la reducción y adsorción del cromo se llevaron a cabo. Gupta y Babu (2009) reportaron una disminución de la remoción de cromo de hasta un 25% debido a interferencias por iones sulfatos (SO_4^{2-}), iones de Pb^{2+} y Na^+ . Carrillo-Pedroza *et al.* (2014) encontraron que la presencia de sulfatos inhibe la remoción de cromo mediante óxidos de hierro. De una concentración inicial de 700 mg Cr/L la remoción fue cercana al 50%.

La remoción alcanzada en vanadio fue cercana al 100% en todos los tratamientos, excepto en donde se utilizó la concentración C1 (13.53 mg V/L) y ocho horas de tiempo de retención. Se han realizado pocos estudios sobre la remoción de vanadio mediante ZVI. Roccaro y Vagliasindi (2013) utilizaron oxihidróxidos de hierro para remover vanadio de agua residual industrial. De concentraciones de 200 $\mu\text{g/L}$, utilizando 5 mg/L de FeCl_3 la eficiencia de remoción fue de 85%, resultando una concentración final de 30 $\mu\text{g/L}$. Comparando con los resultados de estos autores, la remoción de vanadio con ZVI en esta investigación es más eficiente incluso a concentraciones más altas.

Tabla 7. Comparación de la remoción de As, Cr y V entre distintos autores.

Autor	Precipitante	Metal	Concentración (mg/L)	Remoción (%)
Zapana-Quispe	$C_6H_8O_7$ y Fe^0	As	0.324	96.9
Mamindy-Pajany <i>et al.</i>	Fe^0	As	0.1	>99
Junyapoon y Weerapong	Fe^0	Cr	30	>99
Carrillo-Pedroza <i>et al.</i>	Óxidos de hierro	Cr	700	50
Roccaro y Vagliasindi	Oxihidróxidos de Fe	V	0.2	85
		As	14.16	100
Torres-León*	Fe^0	Cr	12.82	>99
		V	13.53	100

*Se compara el tratamiento con mayor eficiencia (tratamiento 16).

Durante el proceso de ferroxidación se observó la formación de una capa de óxido sobre la superficie de hierro de valencia cero, así como coágulos en la solución (figura 9), lo que podría indicar la formación de partículas coloidales formada presumiblemente por arsénico, cromo y vanadio adsorbidos en productos de la oxidación del hierro como pueden ser oxihidróxidos ferrosos o férricos (Liu *et al.*, 2009). Algunos autores han informado de la formación de una capa pasiva de óxido en la superficie del hierro que interviene en el estado de oxidación del hierro. Su y Puls (2001b) estudiaron la remoción de especies de arsénico por hierro cero, así como la cinética de la remoción. De acuerdo con sus resultados la oxidación acuosa del hierro depende de la capa de óxidos que se forma en la interface hierro-agua. Esta capa porosa de óxido puede permitir una adsorción adecuada y continua tanto de As (V) como de As (III). La reactividad del ZVI puede depender de la naturaleza de este recubrimiento de corrosión (Zhang y Huang, 2006). Se ha estudiado la relación espacial entre las superficies de Fe^0 y los productos de oxidación y se ha determinado que la reactividad del ZVI está estrechamente relacionada con esta relación en

lugar de la cantidad total de productos de la oxidación (Farrell *et. al*, 2000). Triszcz *et al.* (2009) analizaron los efectos en las condiciones de operación en la oxidación de ZVI utilizando dos muestras de hierro comercial (clavos de hierro y virutas de acero). Observaron una capa de óxido visible en los clavos, lo que indicó la presencia de partículas coloidales. Esto explica la observación de una capa de óxido, así como la formación de partículas coloidales en el proceso de ferroxidación realizado en esta investigación.



Figura 9. Muestras de agua después de la ferroxidación (en la parte superior). Muestras después de la filtración (parte inferior).

Análisis estadístico

Con los resultados obtenidos experimentalmente y con ayuda del software Minitab v18.1 se llevó acabo el análisis estadístico del diseño factorial. Se obtuvo el diagrama de Pareto de los efectos de las variables, este diagrama determina la importancia de los efectos de los parámetros evaluados sobre la eficiencia del proceso, en la figura 10 se muestra que la variable t (tiempo de retención) es la única que cruza la línea de referencia por lo que ésta es estadísticamente significativa en el nivel de $\alpha=0.05$, mientras que las demás variables no son significativas para este sistema, lo que quiere decir que los valores utilizados para estas variables, al evaluar el proceso, no tuvieron influencia en la eficiencia de la ferroxidación.

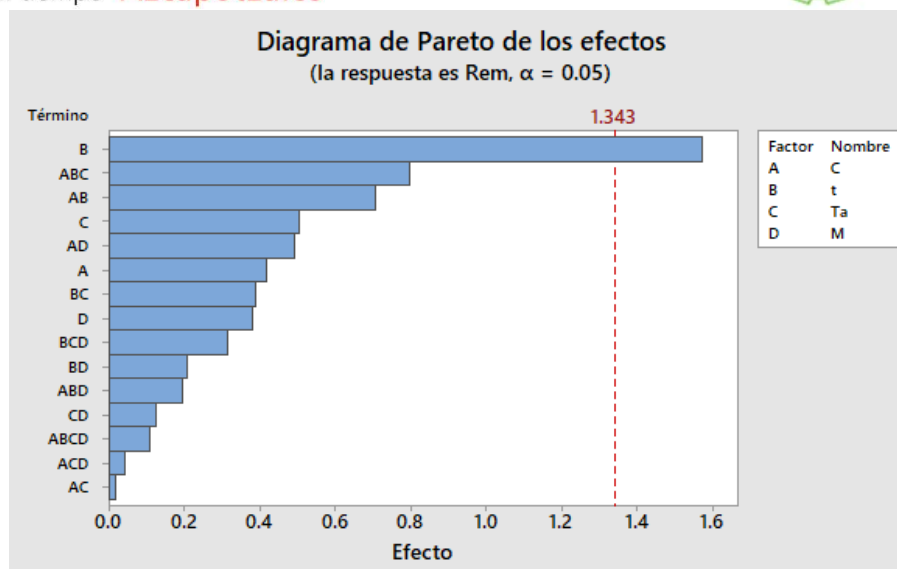


Figura 10. Diagrama de Pareto, donde C es concentración, t es tiempo de retención, Ta es tamaño de viruta y M es cantidad de viruta.

Zapana (2014) estudió la remoción de arsénico mediante hierro comercial (lana de acero). Realizó un diseño factorial 2^3 considerando como variables: cantidad de lana de acero, volumen de jugo de limón (como oxidante) y tiempo de retención. De acuerdo con sus resultados la variable que más influencia tiene en el proceso es la cantidad de lana de acero con un efecto negativo, si aumenta la cantidad de hierro la remoción disminuye. En esta tesis la única variable que influye en el proceso es el tiempo de retención. La cantidad de hierro se encontró en exceso por lo que ésta variable no tuvo ningún efecto en el sistema, por lo que se propone disminuir ésta cantidad y aumentar la diferencia del tamaño de viruta para estudios posteriores.

Optimización del proceso de ferroxidación

Debido a los largos tiempos de retención y la alta generación lodos considerados como residuos peligrosos por su concentración de arsénico, se propuso optimizar el proceso de ferroxidación. Se decidió mantener fijos el tamaño de viruta, la concentración y la cantidad de viruta de hierro, pues son parámetros sin efectos de acuerdo con el diagrama de Pareto (figura 10). Se utilizó sólo un tamaño de viruta (mayor a 1.6 mm) y una sola concentración (14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L), mientras que el tiempo de retención se varió en un intervalo de 8 h. Se redujo la cantidad de viruta a 1 g/100 mL, pues el hierro se encontró en exceso en los tratamientos

anteriores. Esto además de generar menos lodos también influyó en la disminución en los costos al requerir utilizar una cantidad menor de hierro, lo que podría hacer más rentable el proceso. La reducción del tiempo de retención también disminuiría costos, pues se reduciría el gasto para suministrar oxígeno al reactor.

Los resultados obtenidos en la optimización del proceso de ferroxidación se muestran en la figura 11. Se observa que la concentración (13.53 mg/L) de vanadio disminuyó en un porcentaje cercano al 95% en una hora de tiempo de residencia, a las cuatro horas el porcentaje de remoción para este metal pesado fue de 100%. Con una hora de proceso se alcanzó una remoción cercana a 80% de arsénico (3.61 mg/L), esta remoción aumenta a un 98% (0.3 mg/L) pasadas cuatro horas y se mantuvo hasta las ocho horas.

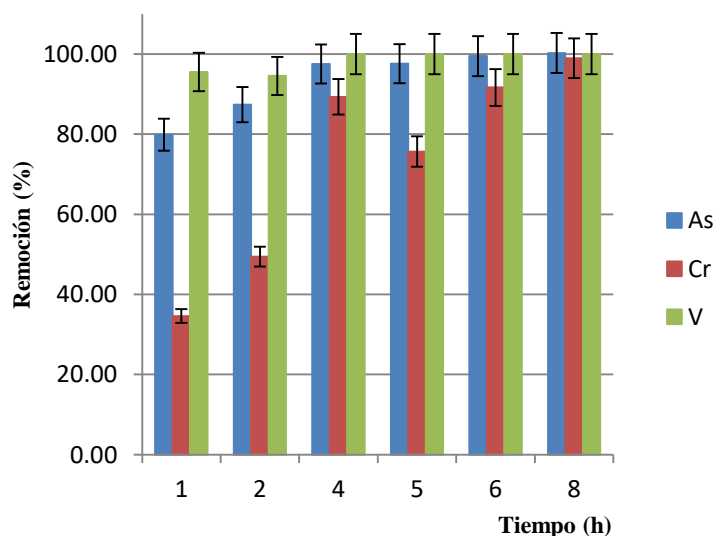


Figura 11. Remoción de arsénico, cromo y vanadio a diferentes tiempos de residencia.

Se removió cerca del 35% de cromo con una hora de tiempo de retención, en seis horas se obtuvo una remoción de 90% y cerca del 98% (0.2 mg/L) pasadas ocho horas, siendo este el porcentaje de remoción más alto para este contaminante. De acuerdo con estos resultados el proceso de ferroxidación se podría utilizar con cuatro horas de tiempo de residencia para alcanzar remociones cercanas al 98% de arsénico (0.3 mg/L) y remociones del 100% de vanadio. Sin embargo la remoción de cromo con este tiempo fue del 90%, alcanzando una concentración de

1.2 mg/L. Con este tiempo de retención ambas concentraciones, la de As y la de Cr, se encontraron por encima de los límites establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996 (0.1 mg As/L y 0.5 mg Cr/L) (DOF, 2018), por lo que se propone combinar este proceso con una precipitación química, aumentando el pH hasta la neutralidad para precipitar los remanentes de los dos contaminantes. Al respecto, se han reportado estudios para la remoción de metales y metaloides mediante precipitación química, por ejemplo, Meneses *et al.* (2018) utilizando cal (CaO) a razón de 2.6 g/L, removieron el 99.6% de cromo total, de una concentración inicial de 24.7 mg/L, quedando una concentración de 0.1 mg/L.

Determinación de vida útil del hierro

Como parte de la optimización de este proceso se realizaron pruebas de ferroxidación reutilizando la viruta de hierro para tratar las muestras del agua industrial. En la figura 12 se pueden observar los resultados de utilizar el mismo hierro para seis tratamientos. De acuerdo con estos resultados el porcentaje de remoción de vanadio permaneció constante después de los seis tratamientos pues la remoción sigue estando cerca del 100%, lo mismo ocurre con la remoción de arsénico, después del sexto tratamiento se obtuvo una remoción cercana al 99%, sin embargo la remoción de cromo sí presentó una disminución. De un 97% removido en el primer tratamiento a 93% en el cuarto y finalmente a 82% en el sexto tratamiento, la concentración fue de 2.3 mg Cr/L, la cual se encontró cuatro veces por encima de lo establecido en la norma (DOF, 2018), por lo que ya no se realizaron más tratamientos. El reutilizar el hierro hasta seis veces para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados podría reducir costos, lo que haría a este proceso de ferroxidación más rentable.

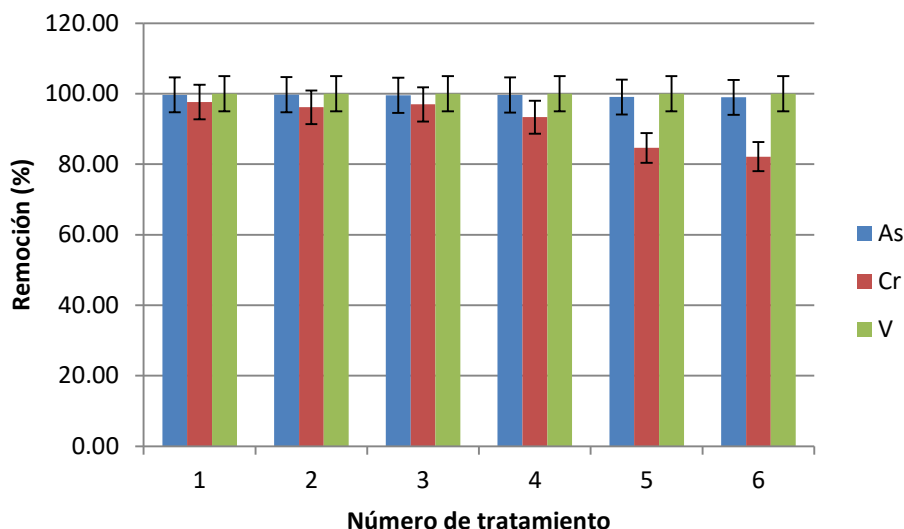


Figura 12. Porcentaje de remoción de As, Cr y V reutilizando las virutas de hierro.

Pruebas de precipitación química

Se realizaron pruebas de precipitación química para comparar el rendimiento en la remoción de As, Cr y V mediante esta técnica, con los rendimientos alcanzados en el proceso de ferroxidación. Estas pruebas se efectuaron aumentando el pH de la muestra problema hasta alcanzar la neutralidad del agua (pH=7).

La concentración de As, Cr y V fueron las mismas que en la ferroxidación (14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L), el pH inicial fue de 2.15, se utilizó CaO para aumentar el pH. Los resultados se presentan en la figura 13. Se observó una disminución en la concentración de vanadio por debajo del límite de detección al incrementar el pH a 2.66, mientras que el 98% de arsénico fue removido a este valor de pH, pero al incrementar el pH la concentración varió manteniéndose debajo de 0.5 mg/L, alcanzando una concentración menor a 0.1 mg/L (remoción > 99%) que es el límite establecido por la norma NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 2018).

La concentración del cromo disminuyó cerca del 15%, manteniéndose constante como se muestra en la figura 13, a partir de un pH≈4 la concentración disminuyó significativamente, a pH=7 la concentración fue de 2.82 mg/L (80% de remoción), siendo mayor que el límite (0.5 mg/L) establecido por la normatividad.

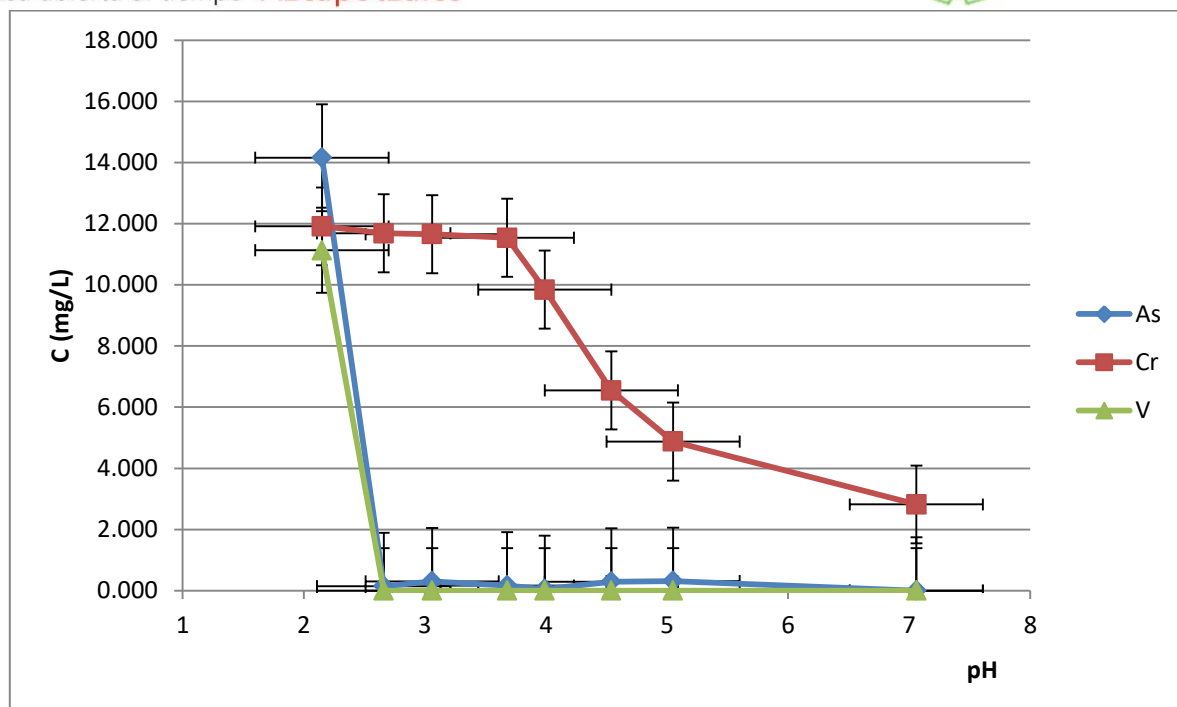


Figura 13. Resultados de la remoción por precipitación química.

Con los resultados obtenidos se calculó la capacidad del CaO para precipitar los tres contaminantes (As, Cr y V). Se obtuvieron valores de 0.04 mg As/g, 0.03 mg Cr/g y 0.06 mg V/g. Los resultados obtenidos en la remoción de arsénico (> 99%) son validados con los obtenidos por Francisca y Carro (2014) quienes removieron arsénico de agua con una coagulación-floculación. De concentraciones de 0.5 mg As/L, utilizando cloruro férrico obtuvieron una remoción de 95% y 80% con sulfato de aluminio. Determinaron que las variables que controlan la remoción son: la dosis de floculante, el pH de la solución y la concentración. Pinilla (2014) utilizó NaOH para precipitar cromo como hidróxido. La concentración inicial de cromo fue de 2.46 mg/L en agua residual industrial con un pH inicial de 9, se alcanzó una remoción > 99%. Plantea que debido al valor de pH inicial el ion hidroxilo se encuentra en exceso, por lo que reacciona con los iones de Cr produciendo hidróxido de cromo, el cual es insoluble. De acuerdo con estos resultados para obtener una eficiencia de remoción mayor para la remoción de cromo, se podría aumentar el pH, llevándolo a la alcalinidad para propiciar la formación de hidróxidos de cromo.

Xiong *et al.* (2018) estudiaron la remoción de vanadio en solución ácida y alcalina, agregando NH_4Cl como precipitante. De una solución con concentración de 18.32 mg V/L y pH= 8 obtuvieron una remoción de 99.5%. Con pH= 2.0 la remoción fue del 65 %, de acuerdo con sus resultados la precipitación de vanadio fue inhibida por la presencia de iones fósforo. Por otro lado Wen *et al.* (2020) analizaron la remoción de vanadio de agua lixivada, agregaron NH_4Cl como precipitante. Obtuvieron 94% de remoción de una concentración inicial de 6.1 g/L de vanadio. Con estos resultados comprobamos que la remoción obtenida en esta tesis (> 99%) se encuentra en el intervalo para el tratamiento de agua contaminada con vanadio.

Tabla 8. Comparación entre distintos precipitantes y su remoción para As, Cr y V.

Autores	Precipitante	Metal	Concentración	Remoción
			(mg/L)	(%)
Francisca	FeCl_3	As	0.5	95
y Carro	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	As	0.5	80
Pinilla	NaOH	Cr	2.46	>99
Xiong <i>et al.</i>	NH_4Cl	V	18.32	99.5
		As	14.16	>99
Torres-León	Fe^0	Cr	12.82	80
		V	13.53	>99

Mediante el proceso de ferroxidación se alcanzaron concentraciones menores a los límites establecidos en la normatividad para los tres contaminantes (DOF, 2018), mientras que con el proceso de precipitación también se obtuvieron concentraciones de arsénico y vanadio menores a dichos límites, sin embargo, el proceso de precipitación química no fue el adecuado para la remoción de cromo pues el rendimiento fue cercano al 80%.

Proceso combinado de ferroxidación y precipitación química

Se realizaron pruebas combinando los procesos de ferroxidación y precipitación química. Con esta combinación de procesos se buscó reducir tiempos de retención y alcanzar las concentraciones establecidas en la NOM-001-SEMARNAT-1996 (DOF, 2018).

El proceso de ferroxidación se realizó con 1 g de viruta y 4 h de tiempo de retención con una concentración inicial de 14.16 mg As/L, 12.82 mg Cr/L y 13.53 mg V/L. Para realizar la precipitación química se utilizó cal viva (CaO) para aumentar el pH. Se agregó la cal a 100 mL del agua tratada (después de la ferroxidación), el pH inicial fue de 3.61 y se utilizaron 0.892 g de cal para llevar el pH de la muestra a neutralidad (pH=7)

Los resultados obtenidos en el proceso combinado se muestran en la tabla 9, donde se observa la concentración inicial del agua residual y las concentraciones finales después de cada proceso. En el proceso de ferroxidación se obtuvo una remoción del 100% de vanadio y 88.05% de cromo, la concentración de Cr fue de 1.53 mg/L, la cual se encontraba por encima de la norma, esta concentración disminuyó hasta 0.184 mg Cr/L (remoción de 98.56%) mediante la precipitación química, la concentración final se encontró aceptable dentro de la normatividad (0.5 mg/L) (DOF, 2018). La remoción de arsénico fue cercana a 97% en la ferroxidación, obteniéndose una concentración de 0.36 mg/L, la concentración final alcanzada mediante la precipitación química fue 0.065 mg/L (99.54% de remoción), que se encuentra debajo del límite (0.1 mg As/L). Con la combinación de estos procesos se logró reducir la concentración de As y Cr por debajo del límite que establece la norma, además de que al combinar los procesos el tiempo de retención para la ferroxidación disminuye 4 veces (4 h), pues se tendría que trabajar durante 16 horas este proceso para obtener concentraciones aceptables, otra ventaja sería la reducción de costos pues no se tiene que suministrar aire durante horas para llevar a cabo la ferroxidación.

Tabla 9. Eficiencia del proceso combinado de ferroxidación y precipitación química.

	Arsénico			Cromo			Vanadio	
	Concentración (mg/L)	Mayor a 0.1 mg/L*	Remoción Acumulada (%)	Concentración (mg/L)	Mayor a 0.5 mg/L*	Remoción Acumulada (%)	Concentración (mg/L)	Remoción Acumulada (%)
Inicial	14.16	No		12.82	No		13.53	
Ferroxidación	0.36	No	97.45	1.532	No	88.05	<0.7	100
Precipitación Química	0.06	Si	99.54	0.184	Si	98.56	<0.7	100

*Concentración límite en la NOM-001-SEMARNAT-1996, en el caso de vanadio no existe normatibilidad para descarga de aguas residuales.

Diseño del encapsulamiento

Para el encapsulamiento de los lodos generados en los procesos de ferroxidación y precipitación química, es recomendable primero inmovilizar los contaminantes contenidos en los lodos mediante una estabilización/solidificación, por lo general este proceso se realiza mezclando cemento portland para inmovilizar y cal hidratada para neutralizar y precipitar hidróxidos de metales solubles (Santhosh y Sridevi, 2013). La proporción de 4% de lodos, 22% de cal y 74% de cemento portland ha dado buenos resultados para la estabilización de lodos contaminados con metales pesados (Ortiz-Reyes, 2019). Los resultados de pruebas de lixiviación con esta proporción han sido aceptables de acuerdo con la NOM-053-SEMARNAT-1993 (DOF, 2003).

Después de realizar la estabilización/solidificación se encapsula el lodo estabilizado, se coloca el lodo en un empaque de polietileno que posteriormente se sitúa dentro de un bloque constituido por residuos de construcción, arcilla, cal hidratada y cemento. Se recomienda utilizar 68% de residuos de construcción, 12% de arcilla, 10% de cal hidratada y 10% de cemento portland (Ortiz-Reyes, 2019). Esta proporción cumple con la prueba de resistencia de compresión (DOF, 2013) y la prueba de resistencia a erosión (NZS-4298-1998).

Utilizando las proporciones sugeridas por Ortiz-Reyes (2019) para realizar una mezcla de 300 g para la estabilización de lodos y su posterior encapsulado para obtener bloques de 5 kg, se tendría un costo bajo por bloque. En la tabla 10 se resume la estimación de costos por material. Todos los estimados se realizaron en pesos mexicanos y con datos de la industria para el año 2019. Para la estabilización el costo estimado es de \$ 0.76 por bloque y del encapsulamiento es \$ 5.34, el costo total es de \$ 6.11 por pieza. El costo se encuentra muy cercano al promedio de ladrillos artesanales (\$ 4.75) de acuerdo con el INECC (2018).

Tabla 10. Costo unitario del bloque

Estabilización/Solidificación (mezcla de 300 g)				
	Costo (\$/ton)	Proporción en la mezcla	Cantidad por pieza (kg)	Costo por pieza (\$)
Cal hidratada	2320	22	0.066	0.15
Cemento portland	2750	74	0.222	0.61
Total				0.76
Encapsulamiento 5 kg				
	Costo (\$/ton)	Proporción en el bloque	Cantidad en bloque (kg)	Costo por bloque (\$)
Cal hidratada	2320	10	1	2.32
Cemento portland	2750	10	1	2.75
Residuos de construcción	40	68	6.8	0.27
Total				5.34
Costo total (mezcla + encapsulamiento)				6.11

Capítulo 5

Conclusiones

Con los resultados obtenidos en las pruebas preliminares para tiempos de residencia óptimos en el proceso de ferroxidación, se descartó el tiempo de residencia de 24 h ya que se encontró una desorción en la concentración de arsénico y el cromo a partir de este tiempo.

En las pruebas de ferroxidación con 8 h de tiempo de retención se obtuvieron mayores remociones cuando se trató la concentración C2. Para As y V la concentración fue menor al límite de detección del espectrómetro y se alcanzó una remoción del 98.55% para el Cr. Tratando la concentración C1 se lograron eficiencias de remoción mayores a 98% en los tres contaminantes.

Al tener un tiempo de retención de 16 h y C2 como concentración, se obtuvo una remoción > 98% en Cr, la concentración de As y V se encontró por debajo del límite de detección del equipo en todos los tratamientos.

Se optimizó el proceso buscando reducir tiempos y costos, para esto se evaluó la ferroxidación en diferentes tiempos de residencia y se redujo la cantidad de viruta de hierro. Se alcanzó una remoción del 97% de arsénico y 100% de vanadio con cuatro horas de tiempo de retención, a pesar de esto la concentración de cromo resultó por encima del límite normativo (0.5 mg Cr/L), por lo que se propuso utilizar este tiempo de retención y combinar el proceso de ferroxidación con una precipitación química.

Mediante el proceso combinado de ferroxidación seguido de precipitación química, se alcanzaron concentraciones finales que cumplen con la normatividad. Esta combinación de procesos reduce el tiempo de retención y además permitiría la reducción de costos al no tener que suministrar aire para la oxigenación durante las 16 h que requiere la ferroxidación para alcanzar estas concentraciones.

Como parte de la optimización de la ferroxidación se evaluó este proceso reutilizando las virutas de hierro para varios tratamientos. Se encontró que el hierro perdía su capacidad de remover cromo, de agua residual, después de seis tratamientos. Por lo que se podría reutilizar el hierro hasta en seis tratamientos.

Mediante la precipitación química se obtuvieron eficiencias mayores a 99% al remover As y V. Sin embargo, la concentración obtenida de cromo es mayor al límite señalado en la norma. Al comparar los resultados obtenidos mediante la precipitación química con los obtenidos por ferroxidación, se observa que el proceso con ZVI resultó más adecuado para la remoción de cromo.

Utilizando el método de precipitación química se obtuvieron valores de arsénico aceptados en la normatividad, mientras que en la ferroxidación se logran estas concentraciones con tiempos de retención de 16 h, por lo que la precipitación podría usarse como proceso secundario para obtener una mejor calidad en el agua tratada.

La encapsulación de lodos después de la estabilización/solidificación podría ser un tratamiento eficaz para los lodos generados en el proceso de ferroxidación. El tratamiento resultaría accesible, con un costo de \$ 6.11 MXN por bloque, el cual se encuentra muy cercano al costo promedio de ladrillos artesanales (\$4.75) de acuerdo con el INECC (2018).

Capítulo 6

Referencias

Arias, M. (2016). Evaluación del proceso de Ferro-Oxidación Para Remoción de Contaminantes Metálicos en Agua Sintética Proveniente de un Proceso de Lavado de Suelo. (U. Azcapotzalco, Ed.) Ciudad de México, México: *Universidad Autónoma Metropolitana*.

ATSDR. (1992). Resumen de salud pública - Vanadio. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, *Departamento de salud y servicios humanos de los EE.UU.* Obtenido de: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs58.pdf

ATSDR. (2009). Estudios de Caso en Medicina Ambiental: La toxicidad del Arsénico. *Departamento de salud y servicios humanos de los EE.UU.* Obtenido de: https://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/en_donde_se_encuentra.html

ATSDR. (2012a). Resúmenes de Salud Pública - Cromo. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, *Departamento de salud y servicios humanos de los EE.UU.* Obtenido de: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs7.html

ATSDR. (2012b). Cromo. División de Toxicología y Ciencias de la Salud ToxFAQs. *Departamento de salud y servicios humanos de los EE.UU.* Obtenido de: https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts7.html

Barraque Ch. (1979). Manual técnico del agua. *Degremont*, 147-151.

Bradl H. (2005). Heavy Metals in the Environment: Origin Interaction and Remediation. London: *Academic Press*.

Calabrò P., Moraci N., Suraci P. (2012). Estimate of the optimum weight ratio in Zero-Valent Iron/Pumice granular mixtures used in permeable reactive barriers for the remediation of nickel contaminated groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 208, 111-116.

Carrillo-Pedroza F., Soria-Aguilar M., Martínez-Luévanos A., Galindo-Ramos A., Picazo-Rodriguez N. (2014). Adsorción de Cromo y Arsénico en Óxidos de Hierro. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, 6, 1-4.

Caviedes-Rubio D., Muñoz-Calderón R., Perdomo-Gualtero A., Rodríguez Acosta D., Sandoval Rojas I. (2015). Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. *Revista Integrada y Región*, 13, 73-90.

Cheballe K., Sahmoune A., Messaoudi K., Drouiche N., Lounici H. (2015). Simultaneous removal of hexavalent chromium and COD from industrial wastewater by bipolar electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 96, 94-99.

DOF. (2016a). Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2016, Análisis de agua.- Medición del pH en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.- método de prueba-. Consultada en: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166767/NMX-AA-008-SCFI-2016.pdf>.

DOF. (2016b). Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016, Análisis de agua.-Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - Método de prueba. Consultada en: <http://www.economia-nmx.gob.mx/normas/nmx/2010/nmx-aa-051-scfi-2016.pdf>.

DOF (2013) Norma Mexicana NMX-C-036-ONNCCE-2013, Industria de la Construcción – Mampostería – Resistencia a la compresión de bloques, tabiques o ladrillos y tabicones y adoquines – Método de Ensayo. Consultada en: <https://www.onncce.org.mx/es/venta-normas/fichas-tecnicas?view=item&id=1730>.

DOF. (2018). Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Consultado en: http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5510140&fecha=05/01/2018

DOF. (2003). Norma Oficial Mexicana NOM-053-SEMARNAT-1993, que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Consultado en: <http://www.imss.gob.mx/sites/all/statics/profesionalesSalud/investigacionSalud/cbis/nom-053-semarnat-1993.pdf>.

DOF. (2000). Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su

potabilización". Consultado en:

https://www.google.com.mx/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwif6eWZ3rjcAhUQMawKHVPoDkgQFjABegQIAhAC&url=http%3A%2F%2Fwww.cofepri.s.gob.mx%2FMarco%2520Juridico%2Fnom000ssa12010.doc&usg=AOvVaw3IB4aLH9cD_SY2bIlvF

DOF. (2005). Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.

Consultado en: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/135331/48.-](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/135331/48.-_NORMA_OFICIAL_MEXICANA_NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004.pdf)

[_NORMA_OFICIAL_MEXICANA_NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/135331/48.-_NORMA_OFICIAL_MEXICANA_NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004.pdf).

Duffus J. (2007). Carcinogenicity classification of vanadium pentoxide and inorganic vanadium compounds, the NTP study of carcinogenicity of inhaled vanadium pentoxide, and vanadium chemistry. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 47, 110-114.

Eissa M., Negim O. (2018). Heavy metals uptake and translocation by lettuce and spinach grown on a metal-contaminated soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 18, 1097-1107.

EPA. (2000a). Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. Environmental Protection Agency.

EPA. (2000b). Chromium Compounds: Hazard Summary. Environmental Protection Agency.

EPA. (s. f. a). Chromium in Drinking Water. Environmental Protection Agency. Consultado en: <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/chromium-drinking-water>.

EPA. (s. f. b). Drinking Water Requirements for States and Public Water Systems, Chemical Contaminant Rules. Consultado en: <https://www.epa.gov/dwreginfo/chemical-contaminant-rules>.

EPA. (s. f.). Method 301. Field Validation of Pollutant Measurement Methods from Various Waste Media. Consultado en: <http://www.caslab.com/EPA-Method-301/>.

EPA. (s. f.). Method 3051A Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Consultado en: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>.

EPA. (2004). Treatment Technologies for Site Cleanup: Markets and Technology Trends. Consultado en: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/asr_11thedition.pdf.

Farrell J., Kason M., Melitas N., Li T. (2000). Investigation of the Long-Term Performance of Zero Valent Iron for Reductive Dechlorination of Trichloroethylene. *Environmental Science & Technology*, 34, 514-521.

Fernández-Pereira C., Luna-Galiano Y., Pérez-Clemente M., Leiva C., Arroyo F., Villegas R., Vilches L. (2018). Immobilization of heavy metals (Cd, Ni or Pb) using aluminate geopolymers. *Materials Letters*, 227, 184-186.

Ferré J. (2003). El diseño factorial completo 2^2 . *Técnicas de Laboratorio*, 287, 984-988.

Ferré J. (2004). El diseño factorial completo 2^k . *Técnicas de Laboratorio*, 292, 430-434.

Francisca F., Carro-Pérez E. (2014). Remoción de Arsénico en agua mediante procesos de coagulación-floculación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 30, 177-190.

Fu F., Dionysiou D., Liu H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 267, 194-205.

Gupta S., Babu B. (2009). Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, 150, 352–365.

He Q., Si S., Zhao J., Yan H., Sun B., Cai Q., Yu Y. (2016). Removal of vanadium from vanadium-containing wastewater by amino modified municipal sludge derived ceramic. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 25, 1664-1669.

Jain C., Ali I. (2000). Arsenic; Occurrence, Toxicity and Speciation Techniques. *Water Research*, 34, 4304-4312.

Junyapoon S., Weerapong S. (2006). Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by scrap iron filings. *KMITL Science Technology Journal*, 6, 1-12.

- Imtiaz M., Rizwan M. S., Xiong S., Li H., Ashraf M., Shahzad M., Rizwan M., Tu S. (2015). Vanadium, recent advancements and research prospects: A review. *Environment International*, 80, 79-88.
- INECC. (2018). Asesoría para realizar un análisis costo beneficio de las tecnologías y métodos productivos "cero emisiones" para la fabricación de productos sustitutos al ladrillo rojo artesanal en México. *Coordinación General de Crecimiento Verde*.
- Khalid S, Shahid M., Niazi N., Murtaza B., Bidi I., Dumat C. (2017). A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 182, 247-268.
- Lara-Díaz R., Melgoza-Alemán R. (2009). Solidificación-Estabilización de Cromo, Níquel y Plomo en una Matriz Sólida de Hormigón Fabricada con Cemento Portland. *Información Tecnológica*, 20, 29-38.
- Leiviskä T., Khalid M., Sarpola A., Tanskanen J. (2017a). Removal of vanadium from industrial wastewater using iron sorbents in batch and continuous flow pilot systems. *Journal of Environmental Management*, 190, 231-242.
- Leiviskä T., Matusik J., Muir B., Tanskanen J. (2017b). Vanadium removal by organo-zeolites and iron-based products from. *Journal of Cleaner Production*, 167, 589-600.
- Lenntech. (2018a). Water treatment solutions Vanadio. Obtenido de Vanadio: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/v.htm>
- Lenntech. (2018b). Water treatments solutions Cromo. Obtenido de: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cr.htm> Consultado el 02/11/2019
- Li X., Elliott D., Zhang W. (2006). Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 31, 111-122.
- Liu T., Rao P., Mak M., Wang P. Lo I. (2009). Removal of co-present chromate and arsenate by zero-valent iron in groundwater with humic acid and bicarbonate. *Water Research*, 43, 2540-2548.

- Mak M., Rao P., Lo I. (2009) Effects of hardness and alkalinity on the removal of arsenic (V) from humic acid-deficient and humic acid-rich groundwater by zero-valent iron. *Water Research*, 43, 4296-4304.
- Marino B. (2006). Evaluación de las tecnologías de tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con Cromo. Recuperado el 24 de 07 de 2018, de <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/3153/54347-1.pdf?sequence=1>.
- Mandal B., Susuki K. (2002) Arsenic round the word: A review. *Talanta*, 58, 201-235.
- Mamindy-Pajany Y., Hurel C., Marmier N., Roméo M. (2011). Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination*, 281, 93-99.
- Meneses Y., Patiño P., Betancur J. (2018). Removal of chromium in industrial wastewater using biomass of spirulina sp, primary sedimentation and chemical precipitation. *Revista de investigación Agraria y Ambiental*, 10, 141-152.
- Metaleszi (2019) Lista de Precios de compra. *Chatarrera Metales Z.I.* Consultado en: https://www.metaleszi.com.mx/sistema/pdf/precios_compra.php.
- Mijaylova-Nacheva P., López-Armenta S., Cardoso-Vigueros L., Ramírez-Camperos E. (2003). Tratamiento de efluentes del proceso de curtido al cromo. *Tecnologías y Ciencias del Agua*, 18(1), 21-38.
- Mitra P., Sarkar D., Chakrabarti S., Dutta B. (2011). Reduction of hexa-valent chromium with zero valent iron: Batch kinetic studies and rate model. *Chemical Engineering Journal*, 171, 54-60.
- Morales, M. (2014). Tratamiento de lodos residuales de una formuladora de agroquímicos organofosforados mediante encapsulamiento con cemento y cal. (U. Azcapotzalco, Ed.) Ciudad de México, México: Universidad Autónoma Metropolitana.
- Neumann A., Kaegi R., Voegelin A., Hussam A., Munir A., Hug S. (2013). Arsenic Removal with Composite Iron Matrix Filters in Bangladesh: A Field and Laboratory Study. *Environmental Science & Technology*, 47, 4544-4554.

Nidheesh P, Singh T. (2017). Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism. *Chemosphere*, 181, 418-432.

NZS 4297 (1998): Engineering design of earth buildings. Consultado en:

http://www.eastue.org/project/linea-adobe/norme/NZD4297-1998-Engineering_Design_of_Earth_Buildings.pdf

Ochiai, E. (1995). Toxicity of Heavy Metals and Biological Defense. Department of Chemistry, *Juniata College*, Huntingdon, 16652, 479-483.

Olea-Mejía O., Cabral-Prieto A., Salcedo-Castillo U., López-Téllez G., Olea-Cardozo O., López-Castañares R. (2017). Orange peel + nanostructured zero-valent-iron composite for the removal of hexavalent chromium in water. *Applied Surface Science*, 423, 170-175.

Ortiz-Bernad I., Anderson R., Vrionis H., Lovley D. (2004). Vanadium Respiration by *Geobacter metallireducens*: Novel Strategy for In Situ Removal of Vanadium from Groundwater. *Applied and environmental microbiology*, 70 (5), 3091-3095.

Ortiz-Reyes T. (2019). Remoción de plomo de suelo contaminado con escoria mediante lavado del suelo. (U. Azcapotzalco, Ed.) Ciudad de México, México: Universidad Autónoma Metropolitana.

Papaevangelou V., Gikas G., Tsihrintzis V (2017). Chromium removal from wastewater using HSF and VF pilot-scale constructed wetlands: Overall performance, and fate and distribution of this element within the wetland environment, *Chemosphere*, 168, 716-730.

Pinilla D. (2014). Precipitación de cromo y reutilización del agua de vertimientos de curtiembres de San Benito (Bogotá). (Facultad de Ingeniería Ambiental) Bogotá, *Colombia: Universidad Santo Tomás*.

Proal-Nájera B., Martínez-Tabche L., Mueller M. (1998). Estudio sobre la remoción de metales pesados en aguas de desecho bajo la técnica de aglomeración esférica. *Ciencia y mar*, 1, 30-38.

Qu Y, Zhang X., Xu J., Zhang W., Guo Y. (2014). Removal of hexavalent chromium from wastewater using magnetotactic bacteria. *Separation and Purification Technology*, 136, 10-17.

Remtavares. (2008) Los metales pesados en las aguas residuales. Consultado en:

<http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/02/02/83698> el 12/11/2019

Reyes Y., Vergara I., Torres O., Díaz M., González E. (2016). Contaminación por metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 16, 66-77.

Roccaro P., Vagliasindi F. (2013). Coprecipitation of vanadium in natural water with iron (hydr) oxides. *Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Science and Technology*.

Rojas-Chaves P, Vargas-Benavides M., Araya-Obando A., Valverde-Cerdas J., Romero-Esquivel L. (2015). Estudio de remoción de arsénico. *Tecnología en Marcha*, 28(4), 54-65.

Romano J., Rodrigues F. (2008). Cements obtained from rice hull: Encapsulation of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 1075-1080.

Saha J., Dikshit A., Bandyopadhyay M. (2014). A review of arsenic poisoning and its effects on human health. *Environmental Protection Agency*.

Santhosh P., Sridevi A. (2013). A lab-scale study on reduction of heavy metals. *Journal of Environmental Research And Development*, 8(1), 102-108.

Siciliano A. (2016). Removal of Cr (VI) from Water Using a New Reactive Material: Magnesium Oxide Supported Nanoscale Zero-Valent Iron, *Materials*, 666, 1-19.

Singh R., Singh S., Parihar P., Singh V., Prasad S. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 247-270.

Soto-Regalado E., Lozano-Ramírez T., Barbarín-Castillo J., Alcalá-Rodríguez M. (2004). Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. *Ingenierías*, VII, 46-51.

Su C., Puls R. (2001a). Arsenate and Arsenite Removal by Zero valent Iron: Effects of Phosphate, Silicate, Carbonate, Borate, Sulfate, Chromate, Molybdate, and Nitrate, Relative to Chloride. *Environmental Science & Technology*, 35, 4562-4568.

- Su C., Puls R. (2001b) Arsenate and Arsenite Removal by Zero valent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation. *Environmental Science & Technology*, 35, 1487-1492.
- Triszcz J., Porta A., García F. (2009). Effect of operating conditions on iron corrosion rates in zero-valent iron systems. *Chemical Engineering Journal*, 150, 431-439.
- UNICEF. (2018). Arsenic Primer. United Nations Children's Fund.
- UNICEF. (2013). Arsenic Contamination in Groundwater.
- Wang R., Guohua J., Xiaobin Z., Bihong L. (2017). Removal of chromium (VI) from wastewater by Mg-aminoclay coated nanoscale zero-valent iron. *Journal of Water Process Engineering*, 18, 134-143.
- Wang S., Mulligan C. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment*, 366, 701-721.
- Welfare and Sport. (2012). Environmental risk limits for vanadium. RIVM Letter Report. *Ministry of Health*. 60174021/2012.
- Wen J., Jiang T., Zheng X., Wang J., Cao J., Zhou M. (2020). Efficient separation of chromium and vanadium by calcification roasting–sodium carbonate leaching from high chromium vanadium slag and V₂O₅ preparation. *Separation and Purification Technology*, 230.
- WHO. (2011). Arsenic in Drinking-Water. *Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*.
- WHO. (2003). Chromium in Drinking Water. *Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*.
- WHO. (2006). Guidelines for drinking-water quality. *World Health Organization*.
- WHO. (1988). International Programme on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 81. *World Health Organization*. Consultado en:
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc81.htm#SectionNumber:1.7>.

WHO. (2000). Regional Office for Europe. (Capítulo 6.4). *World Health Organization regional publication*.

Xiong P., Zhang Y., Bao S., Huang J. (2018). Precipitation of vanadium using ammonium salt in alkaline and acidic media and the effect of sodium and phosphorus. *Hydrometallurgy*, 180, 113–120.

Yan W., Vasic R., Frenkel A., Koel B. (2012). Intraparticle reduction of arsenite (As (III)) by nanoscale zerovalent iron (nZVI) investigated with in situ X-ray absorption spectroscopy, *Environmental Science Technology*, 46, 7018–7026.

Yin W., Wu J., Li P., Wang X., Zhu N., Wu P., Yang B. (2012). Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions. *Chemical Engineering Journal*, 184, 198-204.

Zapana-Quispe R. (2016). Estudio de remoción de arsénico del agua del río Sama - Tacna, empleando Fe^0 y ácido cítrico. (Facultad de Ingeniería) Tacna, Perú: *Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann*.

Zhang T., Huang Y., (2006). Profiling iron corrosion coating on iron grains in a zero valent iron system under the influence of dissolved oxygen. *Water research*, 40, 2311-2320.

Zhou H., He Y., Lan Y., Mao J., Chen S. (2008). Influence of complex reagents on removal of chromium (VI) by zero-valent iron. *Chemosphere*, 72, 870-874.

Zhu N., Zhang J., Tang J., Zhu Y., Wu Y. (2018). Arsenic removal by periphytic biofilm and its application combined. *Bioresource Technology*, 248, 49-55.

APÉNDICE I:

Análisis estadístico

Para conocer que variables influyen significativamente al proceso de ferroxidación se realizó un diseño factorial 2^k , se utilizó el software Minitab v18.1 para la generación de diagramas y gráficas que describen la influencia de las variables en el experimento.

Se generó la matriz de experimentos para el diseño factorial completo 2^4 como se muestra en la tabla 11, se obtuvieron un total de 16 experimentos con las variables: tiempo de residencia, concentración, cantidad de hierro y tamaño de viruta en dos niveles cada una.

Tabla 11. Matriz de experimentos.

Tratamiento	Tiempo (h)	Concentración	Cantidad de hierro (g)	Tamaño de viruta (mm)
1	8	C1	10	1
2	8	C1	10	1.6
3	8	C1	20	1
4	8	C1	20	1.6
5	8	C2	10	1
6	8	C2	10	1.6
7	8	C2	20	1
8	8	C2	20	1.6
9	16	C1	10	1
10	16	C1	10	1.6
11	16	C1	20	1
12	16	C1	20	1.6
13	16	C2	10	1
14	16	C2	10	1.6
15	16	C2	20	1
16	16	C2	20	1.6

Con los resultados obtenidos experimentalmente y con ayuda del software Minitab v18.1 se llevó a cabo el análisis del diseño factorial, se obtuvo el diagrama de pareto de los efectos de las variables, este diagrama determina la importancia de los efectos, en la figura 14 se observa que la variable t (tiempo de retención) es la única que cruza la línea de referencia por lo que es estadísticamente

significativa en el nivel de $\alpha=0.05$, mientras que las demás variables no son significativas para este sistema.

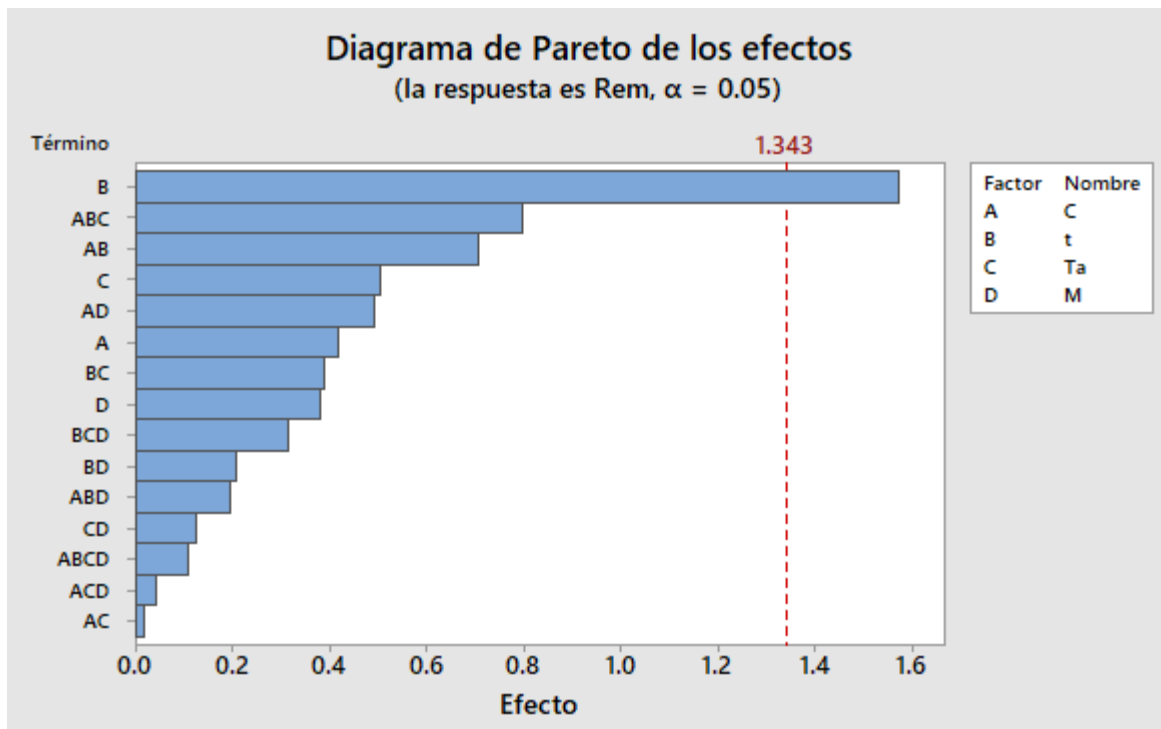


Figura 14. Diagrama de Pareto, donde C es concentración, t es tiempo de retención, Ta es tamaño de viruta y M es cantidad de viruta.

La gráfica de probabilidad normal de los efectos nos ayuda a determinar la magnitud, la dirección y la importancia de los efectos, en esta los efectos que están más distantes de 0 son estadísticamente significativos. En la figura 15 se muestra la gráfica normal de los efectos obtenida con los resultados del proceso de ferroxidación, se observa que el tiempo de residencia es la única variable que es estadísticamente significativa en el nivel $\alpha=0.05$, además la gráfica muestra que esta variable tiene un efecto positivo, esto quiere decir que cuando el factor cambia del nivel bajo (8 h) al nivel alto (16 h) se incrementa la respuesta del proceso (mayor remoción).

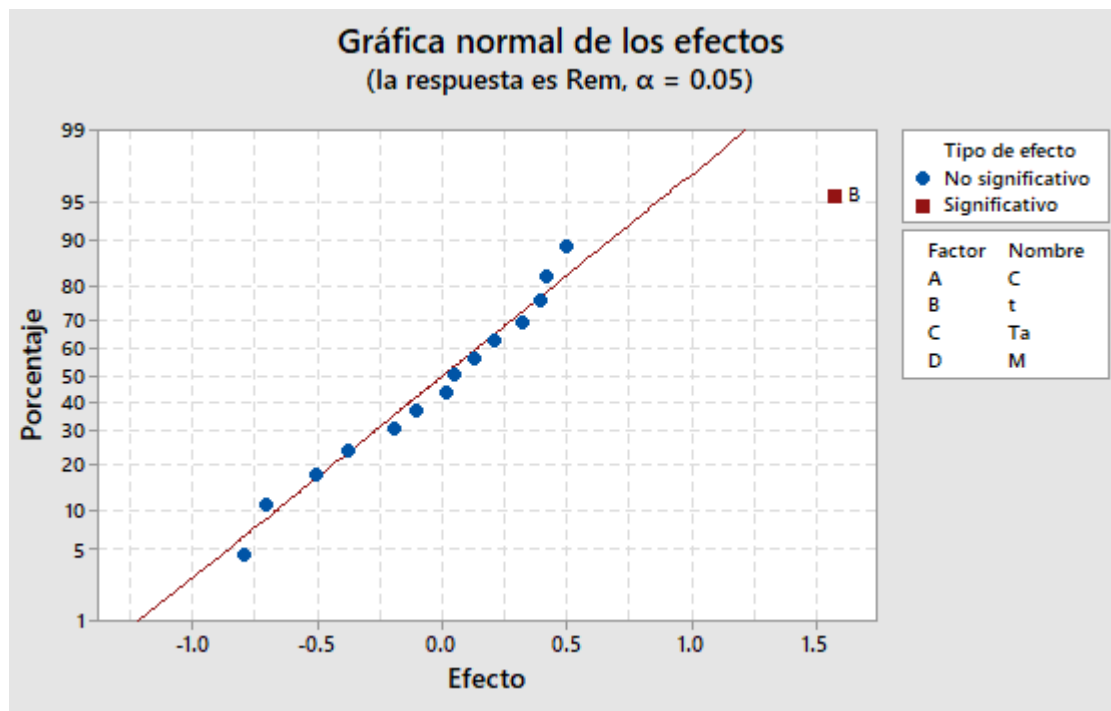


Figura 15. Gráfica normal de los efectos, donde C es concentración, t es tiempo de retención, Ta es tamaño de viruta y M es cantidad de viruta.

APÉNDICE II

Posible aplicación práctica del método

Con los resultados de los tratamientos con hierro se calculó la capacidad del hierro para adsorber los tres contaminantes. En la tabla 12 se muestra la cantidad que la viruta de hierro cero puede adsorber en mg de contaminante por g de hierro. Se obtuvo una capacidad de adsorción (CA) de 8.44 mg As/g, 7.16 mg Cr/g y 8.12 mg V/g, recordando que ésta no es la capacidad máxima de la viruta de hierro, pues se detuvo la experimentación en el sexto tratamiento cuando la remoción de cromo decayó a 82%, por lo que se pueden realizar más pruebas para obtener la capacidad máxima de adsorción.

Tabla 12- Capacidad del hierro para adsorber la mezcla de contaminantes.

Capacidad de Adsorción	
(mg/g)	
As	8.44
Cr	7.16
V	8.12

De igual manera se calculó la capacidad de precipitación del CaO a partir de los resultados de la precipitación química. Los resultados se pueden observar en la tabla 13.

Tabla 13. Capacidad de precipitación del CaO.

Capacidad de precipitación	
(mg/g)	
As	0.04
Cr	0.03
V	0.06

La capacidad de absorción del hierro es mayor a la capacidad de precipitación del CaO para estos contaminantes. La CA de la viruta de hierro para As (8.44 mg/g) es 211 veces más grande que la capacidad de precipitación (CP) del CaO (0.04 mg/g). En el caso del cromo la CA del ZVI es cerca de 238 veces mayor que para el óxido de calcio y con el vanadio la CA es 135 veces mayor para el hierro. Por lo que se comprueba que con 1 g de viruta de hierro se remueven cantidades 200 veces mayores que con la misma cantidad de óxido de calcio.

Se realizó un estimado de costos de los insumos para el proceso de ferroxidación, se tomó en cuenta la capacidad de absorción del hierro para arsénico, cromo y vanadio. El ejercicio se realizó partiendo de un flujo típico para un tratamiento de agua industrial. Se estimó el costo de la cantidad de hierro a utilizar. Todos los estimados se realizaron en pesos mexicanos.

El precio en la industria de la viruta de hierro ronda entre 500 y 1000 \$/ton (Metaleszi, 2019). Se consideró un costo promedio de \$ 750 por tonelada de viruta de hierro. Suponiendo un tratamiento de aguas residuales mediante el proceso de ferroxidación a escala industrial, con un caudal diario de 20 m³/d. Si se tuvieran concentraciones de 14.16 mg As/L, 10.92 mg Cr/L y 13.53 mg V/L, que son las utilizadas en esta investigación, se tendrían que utilizar 35, 543.9 kg de hierro al año para remediar el agua residual como se puede observar en la tabla 14.

Tabla 14. Cantidad de hierro a utilizar y costo anual.

	Concentración	CA	Cantidad de hierro	Costo anual
	mg/L	mg/g	kg/año	\$/año
As	14.16	8.45	12237.6	9178.1
Cr	10.92	7.16	11139.7	8354.7
V	13.53	8.12	12166.7	9125.0
Total			35543.9	26657.9

El costo anual para la remoción de los tres contaminantes sería de \$ 26, 657.9 MXN, este costo es muy económico, además con esta cantidad de hierro se puede tratar agua con concentraciones altas de metales pesados. Lo que la hace una tecnología de remoción muy accesible.

Para tratar las mismas concentraciones con CaO, en un proceso similar. Es decir, utilizando el mismo caudal (20 m³/d) y con la capacidad de precipitación del CaO. Se necesitarían utilizar 6316637 kg de CaO al año para poder remover estos contaminantes (tabla 15).

Tabla 15. Cantidad de hierro a utilizar y costo anual.

	Concentración	CP	Cantidad de CaO	Costo anual
	mg/L	mg/g	kg/año	\$/año
As	14.16	0.04	2305106.4	5347846.8
Cr	10.92	0.03	2304128.5	5345578.2
V	13.53	0.06	1707402.1	3961172.9
Total			6316637.0	14654597.9

El precio de la cal hidratada es de \$ 2320 MXN por tonelada, el costo de CaO utilizado sería de \$ 14, 654, 597.9 MXN al año. Comparando los dos procesos se observa que la ferroxidación es un proceso más accesible para el tratamiento de agua residual contaminada con arsénico, cromo y vanadio. El costo de las materias primas es cerca de 500 veces mayor para un proceso de precipitación química utilizando CaO. Se tendrían que realizar un estimado de costo completo para conocer el costo energético para mantener la aereación en el tanque de ferroxidación así como los costos para el tratamiento de residuos y la mano de obra.